



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 1 8 7 0
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 1 8 7 0]

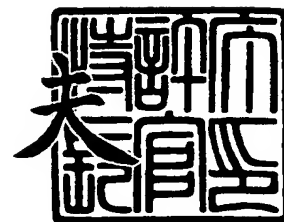
出 願 人 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 3 年 8 月 1 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 J09226

【提出日】 平成14年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 67/34
C07C 27/02
C07C 31/20
C07C 69/16
C07D307/08
C07B 61/00 300

【発明の名称】 アリル化合物の製造方法及びアリル化合物

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社内

【氏名】 田中 善幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社内

【氏名】 高井 正樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092978

【弁理士】

【氏名又は名称】 真田 有

【電話番号】 0422-21-4222

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007696

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802014

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アリル化合物の製造方法及びアリル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表の第 8 ～ 10 族に属する遷移金属からなる群より選ばれる一以上の遷移金属を含む遷移金属化合物と、下記一般式 (I) で示される構造を有する単座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって新たなアリル化合物を製造する方法において、アンモニウム化合物を反応系に存在させることを特徴とするアリル化合物の製造方法。

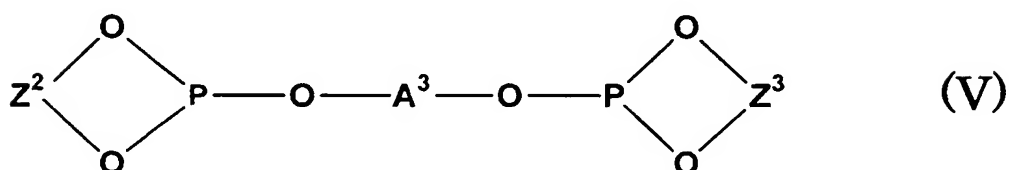
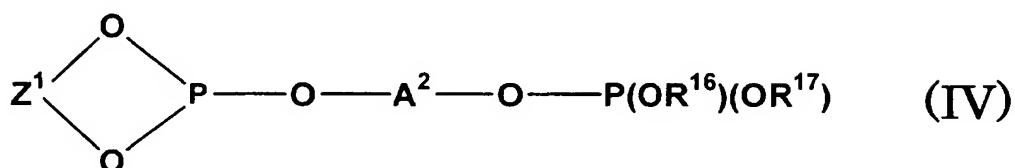
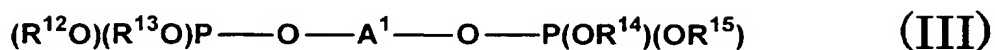
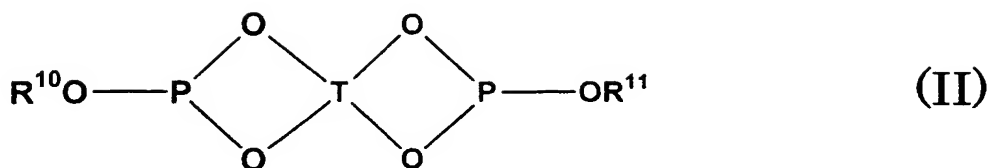


(上記一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表わす。)

【請求項 2】 周期表の第 8 ～ 10 族に属する遷移金属からなる群より選ばれる一以上の遷移金属を含む遷移金属化合物と、二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって新たなアリル化合物を製造する方法において、アンモニウム化合物を反応系に存在させることを特徴とするアリル化合物の製造方法。

【請求項 3】 該二座配位ホスファイト化合物が、下記一般式 (II) ～ (V) で表わされる構造を有することを特徴とする、請求項 2 記載のアリル化合物の製造方法。

【化 1】

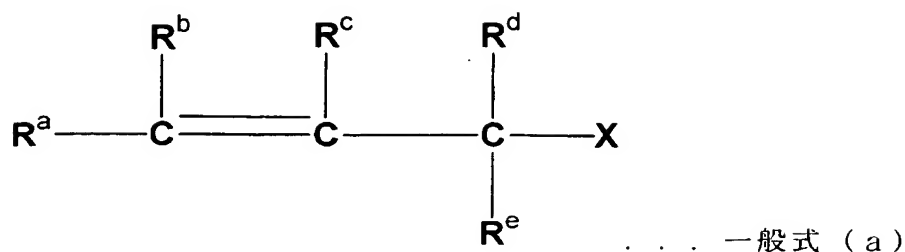


(上記一般式 (II) ~ (V) 中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{17}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基又はアリール基(環の上下に芳香族 6π 電子雲を形成する複素環式化合物を含む。以下同様。)を表わす。 $\text{Z}^1 \sim \text{Z}^3$ 及び $\text{A}^1 \sim \text{A}^3$ は、それぞれ独立に、二価の有機基を表す。 T は、四価の有機基を表わす。)

【請求項 4】 上記一般式 (I) の R^1 、 R^2 及び R^3 のうち少なくとも一つが、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることを特徴とする、請求項 1 記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項 5】 該アリル原料化合物が、下記一般式 (a) で表される構造を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。

【化2】



(上記一般式 (a) において、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基を表す。これらの基は、更に置換基を有していても良く、炭素鎖を含む場合にはその炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合を有していても良い。 X は、ハロゲン原子、電子吸引性基が少なくとも一つ結合した炭素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、スルホネイト基、アシロキシ基、カーボネイト基、カルバメイト基、ホスフェイト基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表わす。これらの基は、更に置換基を有していても良く、炭素鎖を含む場合にはその炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。また、 $R^a \sim R^e$ 及び X のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。)

【請求項6】 該遷移金属化合物が、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物、及び白金化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項7】 アンモニウム化合物が、下記一般式 (1) で表される構造を有することを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。



(上記一般式 (1) 中、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリール

アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表わす。これらの基は、更に置換基を有していても良く、炭素鎖を含む場合にはその炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合を有していても良い。また、 $X^1 \sim X^4$ のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。)

【請求項 8】 上記一般式 (1) における $X^1 \sim X^4$ のうち、1つが水素原子であり、残り3つがそれぞれ独立に、無置換又は置換のアルキル基又はアリール基である (これらのアルキル基又はアリール基のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い) ことを特徴とする、請求項 7 記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項 9】 上記一般式 (1) における $X^1 \sim X^4$ のうち全てが、それぞれ独立に、無置換又は置換のアルキル基又はアリール基である (これらのアルキル基又はアリール基のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い) ことを特徴とする、請求項 7 記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項 10】 該アンモニウム化合物が、プロトンが配位結合した 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、又は、プロトンが配位結合したトリアルキルアミンであることを特徴とする、請求項 8 記載のアリル化合物の製造方法。

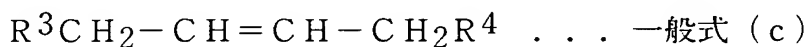
【請求項 11】 該二座配位ホスファイト化合物が、上記一般式 (III) の化合物であり、該アリル原料化合物が、下記一般式 (b) で表される構造の化合物であり、該求核剤が、酢酸 (CH_3COOH) 若しくはその脱プロトン体 (CH_3COO^-)、又は、水 (H_2O) 若しくはその脱プロトン体 (HO^-) であり、製造される該アリル化合物が、下記一般式 (c) で表される構造の化合物であることを特徴とする、請求項 7 ~ 10 の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。



(上記の一般式 (b) 及び一般式 (c) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、アセ

トキシ基又はヒドロキシ基を表わす。)

【請求項 12】 該二座配位ホスファイト化合物が、上記一般式 (III) の化合物であり、該アリル原料化合物が、下記一般式 (c) で表される構造の化合物であり、該求核剤が、酢酸 (CH_3COOH) 若しくはその脱プロトン体 (CH_3COO^-)、又は、水 (H_2O) 若しくはその脱プロトン体 (HO^-) であり、製造される該アリル化合物が、下記一般式 (b) で表される構造の化合物であることを特徴とする、請求項 7～10 の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。



(上記の一般式 (b) 及び一般式 (c) 中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は、それぞれ独立に、アセトキシ基又はヒドロキシ基を表わす。)

【請求項 13】 請求項 1～12 の何れか一項に記載の方法により得られたことを特徴とする、アリル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることにより、新たなアリル化合物を製造する方法、並びにそれにより製造されたアリル化合物に関する。

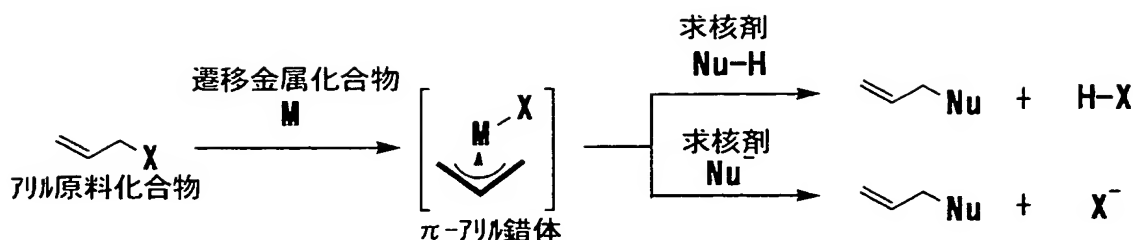
【0002】

【従来の技術】

アリル化合物を原料として、遷移金属化合物を用いた触媒反応を行なうことにより、様々な種類の新たなアリル化合物を合成することができる。その反応は、下の反応式に示すように、脱離基 X を有するアリル原料化合物が遷移金属化合物に π 配位及び酸化的付加することで、アリル部位の 3 つの炭素が金属に結合した π -アリル錯体が形成され、その π -アリル錯体の末端アリル炭素が Nu-H 又は Nu $^-$ で表される求核剤により攻撃されることによって進行する。

【0003】

【化3】



【 0 0 0 4 】

アリル化合物の合成反応の詳細に関しては、非特許文献1に総説的にまとめて記載されているが、反応において求核剤の種類を選ぶことで、求核剤がアリル化された形の様々な生成物を得ることができる。中でも、求核剤がアルコール類やフェノール類、カルボン酸類といった酸素求核剤の場合には、それぞれアリルアルキルエーテルやアリルフェニルエーテル、カルボン酸アリルエステルが生成し、合成化学的に有用な素反応の一つと言える。

【 0 0 0 5 】

上述した触媒を用いたアリル化反応を工業的スケールで実施する場合には、貴金属である高価なパラジウムの使用量を減らす目的や反応器サイズを小さくして建設費コストを削減する目的等のために、反応性の向上が強く望まれる。そうした反応性を向上させる試みの一つとして、求核剤のカウンターカチオンを反応系中に存在させる方法が知られている。効果としては、そうしたカウンタカチオンとペアもしくは共存状態にある求核剤は、その求核攻撃力が増加しそれに伴って反応性が向上することである。

【 0 0 0 6 】

具体的な例を幾つか示すと、非特許文献2において、シクロペンタジエンモノオキシドと酢酸アニオンの反応が報告されているが、この反応においては、反応性の向上のために酢酸アニオンのカウンターカチオンとしてナトリウムイオンが用いられている。しかしながら、こうしたアルカリ金属がカウンターカチオンの場合、+1価の電荷が小さな一つの金属イオン上に集中しているため、カウンターアニオンの求核剤と強いイオン対を形成する傾向にあるため、求核剤の攻撃力は十分に高いものとなっていない。

【0007】

また、アリルアルキル化反応の例として、様々なアリル原料化合物とマロン酸ジエステル誘導体類との反応が、数多くの学術論文で報告されているが、通常、マロン酸ジエステルの状態では反応性が低いため、水素化アルカリ金属等との反応により、カウンターカチオンとしてナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオンを持つマロン酸ジエステルのカルボアニオンの状態で反応を行なわせている。これらの方法においては、上記の観点から活性が十分に高められているとは考えられない上、工業化プロセスへの適用を考えた場合、危険物第3類に該当する禁水性物質であり、水素ガスが発生するような水素化アルカリ金属等を大量に使用するのとは望ましいとは言えない。

【0008】

上述したように、アリル化反応において反応性を促進させる目的で共存させるカウンターカチオンとして主にアルカリ金属カチオンが知られているが、ホスファイト化合物からなる触媒系においてアンモニウムをカウンターカチオンとして系中に共存させた反応例は限られた例しかない。非特許文献3には、トリアリール型の単座配位ホスファイトであるトリフェニルホスファイト配位子からなるパラジウム触媒を用い、プロトンが配位結合した1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7からなるアンモニウムの存在下にアリル原料化合物とマロン酸エステル類との反応を行っている例が記載されているが、反応は全く進行していない。また、非特許文献4には、トリアルキル型の単座配位ホスファイトであるトリイソプロピルホスファイト配位子からなるパラジウム触媒を用い、プロトンが配位結合したトリエチルアミンからなるアンモニウムの存在下にアリル原料化合物と蟻酸アニオンとの反応を行なっている例が記載されているが、この反応は通常のアリル原料化合物と求核剤との反応とは異なるタイプの反応である。すなわち、蟻酸アニオンは中間体の π -アリル錯体を攻撃して蟻酸アリルエステルを生成させることはなく、パラジウムに配位した後、二酸化炭素が脱離し、その結果生じたヒドリドが π -アリル錯体と反応し、アリル原料化合物が還元された構造の生成物を与えるだけであり、合成化学的観点から見ても重要性の高い反応ではない。

【 0 0 0 9 】

【非特許文献 1】

「Palladium Reagents and Catalysts -Innovations in Organic Synthesis-」 John Wiley & Sons社

【非特許文献 2】

Organic Syntheses, 1988, 67, p114

【非特許文献 3】

Organometallics, 2001, 20, p138

【非特許文献 4】

Tetrahedron Lett., 1998, 39, p5439

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

上で述べてきたように、アリル原料化合物と求核剤との反応による種々のアリル化合物の製造を工業的スケールで実施するためには、触媒コストの削減が重要な項目の一つとなってくる。触媒コストの削減方法としては、反応性の向上による触媒使用量の低減、安価な配位子を利用することによる配位子コストの削減等を主に挙げることができるが、配位子として、合成が比較的難しいホスフィン系の配位子を使用した場合や、P-N、P-O、P-S、N-Sといった複雑な二座配位子を用いた場合には、配位子の製造コストは高くなってしまう傾向にある。また、反応性の向上を目的とした新たな高活性型の触媒の創出には、膨大な開発コストや検討期間を有する場合がしばしばである。そのため、触媒系に変更を加えることなく、第3成分的な化合物の共存といった簡便な手法によって触媒活性を向上させる方法が提示されれば、有効な手法の一つとなり、非常に重要性が高いと言える。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上述の課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、遷移金属化合物と特定構造の単座配位ホスファイト化合物又は任意の構造の二座配位ホスファイト化合物とからなる触媒の下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させて新たなアリル化合物を製造する方法において、触媒系に変更を加え

ることなく、第3成分的な化合物の共存といった簡便な手法によって触媒の活性を向上させ、効率的にアリル化合物を製造できるようにした、アリル化合物の製造方法を提供することに存する。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、塩基の存在下、三塩化リンとフェノール類又はアルコール類との反応により比較的簡便に合成することができるホスファイト化合物を、周期表の第8～10族の遷移金属化合物との組み合わせによる触媒系の配位子として用い、様々なアリル化反応を鋭意検討していく中で、特定のホスファイト化合物を用いた場合に、求核剤のカウンターカチオンとしてアンモニウムを反応系中に存在させるといった簡便な手法によって反応性を数倍に高めることに成功し、本発明に到達した。本発明は、アンモニウムという緩いイオン対しか形成できないカウンターの存在によって、求核剤の求核攻撃性が高められたことが反応性向上の理由であると考えられるが、そうした理由から、 π -アリル錯体に求核剤が攻撃することによって進行する、あらゆる種類のアリル化合物の製造方法に適用可能であると考えられる。

【0013】

すなわち、本発明の要旨は、周期表の第8～10族に属する遷移金属からなる群より選ばれる一以上の遷移金属を含む遷移金属化合物と、下記一般式(I)で示される構造を有するホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって新たなアリル化合物を製造する方法において、アンモニウム化合物を反応系に存在させることを特徴とするアリル化合物の製造方法に存する。

【0014】



(上記一般式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表わす。)

【0015】

また、本発明の別の要旨は、周期表の第8～10族に属する遷移金属からなる

群より選ばれる一以上の遷移金属を含む遷移金属化合物と、二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって新たなアリル化合物を製造する方法において、アンモニウム化合物を反応系に存在させることを特徴とするアリル化合物の製造方法に存する。

【0016】

更に、本発明の別の要旨は、上記のアリル化合物の製造方法により得られたことを特徴とするアリル化合物に存する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明に係るアリル化合物の製造方法（以下、適宜「本発明の製造方法」と略称する。）は、周期表の第8～10族に属する遷移金属からなる群より選ばれる一以上の遷移金属を含む遷移金属化合物と、特定構造の単座配位ホスファイト化合物又は任意の構造の二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって新たなアリル化合物を製造するものであって、アンモニウム化合物を反応系に存在させることをその特徴としている。

【0018】

まず、本発明の製造方法の特徴となる、反応系に存在させるアンモニウム化合物について説明する。本発明に用いることのできるアンモニウム化合物は、基本的に窒素に4つの置換基が結合した構造であれば、特に限定されるものではない。そうした構造によって、従来からしばしば用いられているアルカリ金属イオンよりも緩いイオン対しか形成できないカウンターカチオンとなることから、それに伴って求核剤の攻撃性、すなわち反応性を高めることができる。その理由は、アルカリ金属イオンでは、小さなアルカリ金属イオンの表面に+1価の電荷が集中するのに対し、アンモニウム化合物では分子全体で+1価であり、電荷が集中している窒素原子は4つの置換基によって隠された構造となっていることが理由であると考えられる。

【0019】

通常、使用可能なアンモニウム化合物としては、反応条件下で安定であり、反応系中で溶解しており、且つ、触媒被毒しないもの（触媒被毒する化合物の例としては、共役ジエンを含む化合物や、ホスファイト化合物を酸化消失させるもの、例えばパーオキサイドを含む化合物等が挙げられる。）であれば特に限定されない。その分子量は、反応系での溶解性の観点から、通常 3000 以下、好ましくは 2000 以下、より好ましくは 1000 以下であり、通常 20 以上、好ましくは 40 以上、より好ましくは 60 以上である。

【0020】

中でも、下記一般式（1）で表される構造を有するアンモニウム化合物が好ましい。

【0021】



【0022】

上記一般式（1）中、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、若しくはアミノ基、又は、鎖状若しくは環状の、アルキル基、アリール基（なお、本明細書においてアリール基とは、環の上下に芳香族 6π 電子雲を形成する複素環式化合物を含むものとする。）、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、若しくはアリールチオ基を表わす。これらの例示基は、更に置換基を有していても良い。置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞の無いものであれば特に制限されないが、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、若しくはアミノ基、又は、鎖状若しくは環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、若しくはアリールチオ基等が好ましい。これらの無置換又は置換の例示基が炭素鎖を含む場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。

【0023】

なお、反応系に悪影響を及ぼす基としては、触媒を被毒させるもの、例えば共役ジエンを含む基や、ホスファイト化合物を酸化消失させるもの、例えばパーオ

キサイドを含む基などが挙げられる。従って、本明細書全体を通じて、「反応系に悪影響を及ぼす虞の無い」基とは、反応系に悪影響を及ぼすこれらの基を除くという意に解すべきである。

【0024】

$X^1 \sim X^4$ のうち任意の二以上の基が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。環の数は特に制限されないが、通常0～3、好ましくは0～2、特に好ましくは0又は1である。また、個々の環を形成する原子の数も特に制限されないが、通常3～10員環、好ましくは4～9員環、特に好ましくは5～7員環である。複数の環が存在する場合、これらの環が一部を共有することによって縮合環構造を形成していても良い。

【0025】

$X^1 \sim X^4$ の炭素数は、それぞれ独立に、通常0～40、好ましくは0～30、より好ましくは0～20である。 $X^1 \sim X^4$ のうち二以上の基が結合して環状構造を形成している場合、その炭素数は、環状構造の形成に関与している基の数を p とすると、通常 $0 \sim 40 \times p$ 、好ましくは $0 \sim 30 \times p$ 、特に好ましくは $0 \sim 20 \times p$ である。

【0026】

上記例示の中でも、 $X^1 \sim X^4$ としては、それぞれ独立に、水素原子、又は、鎖状若しくは環状の、且つ、無置換若しくは置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、若しくはアルキルアリーロキシ基が好ましく、更には、鎖状又は環状の、且つ、無置換又は置換の、アルキル基又はアリール基がより好ましい。この場合も上述の様に、これらの $X^1 \sim X^4$ のアルキル基又はアリール基のうち任意の二以上が結合して一以上の環状構造を形成しても良い。

【0027】

補足すると、上記一般式(1)で示されるアンモニウム化合物の中には、N-置換ピリジン、N-置換オキサゾリウム、N-置換チアゾリウム等のような $N=C$ 二重結合を有する化合物も包含される。更に補足すると、置換基としてアミノ基を持つ場合のような二座キレート性のジアミン類も包含される。

【0028】

本発明に使用可能なアンモニウム化合物の具体的な例を示すと、トリメトキシアンモニウム、メトキシジメチルアンモニウム、クロロヒドロキシジシクロヘキシルアンモニウム、ブロモトリエチルアンモニウム、ジメチルチオジフェニルアンモニウム、トリ（*t*-ブチル）シクロヘキシルアンモニウム、エトキシトリ（4-メトキシフェニル）アンモニウム、メチルトリ（フェノキシ）アンモニウム、ジメトキシアセチルアンモニウム、トリ（エチルチオ）イソプロピルアンモニウム、ジエトキシエチルフェニルチオアンモニウム、テトラ（*n*-ブチル）アンモニウム、トリエチルヒドロアンモニウム、トリメチルー1-プロピニルアンモニウム、*N*-*t*-ブチルー5-メチルオキサゾリウム、4-メトキシピリジニウム、*N*-フェニルチアゾリウム、 $\text{Et}_2\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NEt}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHMe}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHMe}_2$ 等、様々な例を挙げることができる。なお、本明細書において、Meはメチル基を、Etはエチル基をそれぞれ表わす。

【0029】

しかしながら、通常、容易に入手可能で本発明に好適に用いることができるものとしては、以下の2つのタイプのものを挙げることができる。

【0030】

① $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ の内、1つが水素原子であり、残り3つがそれぞれ独立に、無置換又は置換のアルキル基又はアリール基からなるもの（これらのアルキル基又はアリール基のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い）。

【0031】

② $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ の内、全てがそれぞれ独立に、無置換又は置換のアルキル基又はアリール基からなるもの（これらのアルキル基又はアリール基のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い）。

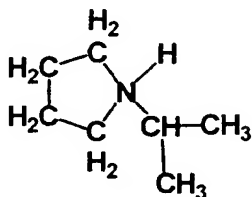
【0032】

タイプ①の具体的な例としては、トリエチルアンモニウム、トリイソプロピルアンモニウム、トリ-*n*-ドデシルアンモニウム、ジエチルイソプロピルアンモ

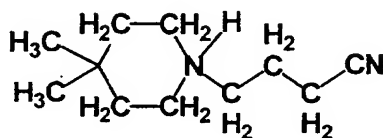
ニウム、エチル-n-プロピル-t-ブチルアンモニウム、3-クロロ-1-プロピルジフェニルアンモニウム、トリアリルアンモニウム、ゲラニルビス(4-メトキシフェニル)アンモニウム、トリス(2,4-ジメチルフェニル)アンモニウム、3-フルオロフェニル-2-メチルフェニル-2-ナフチルアンモニウム、トリ(2-ナフチル)アンモニウム、ピリジニウム、4-t-ブチルアンモニウム、4-シアノピリジニウム、下記式(N-1)~(N-6)であらわされる化合物が挙げられる。

【0033】

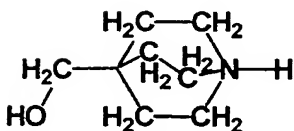
【化4】



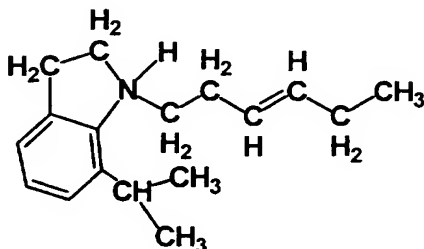
(N-1)



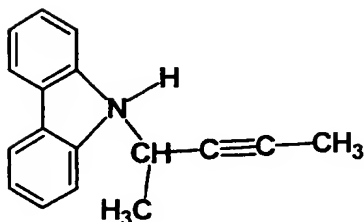
(N-2)



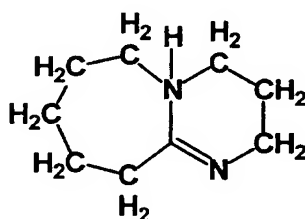
(N-3)



(N-4)



(N-5)



(N-6)

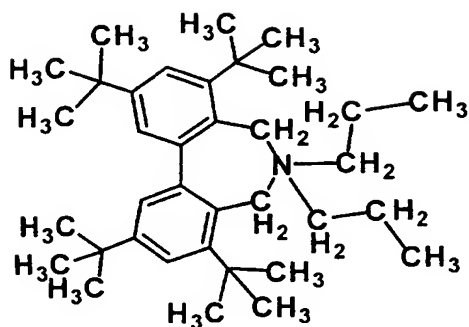
【0034】

タイプ②の具体的な例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラベンジル

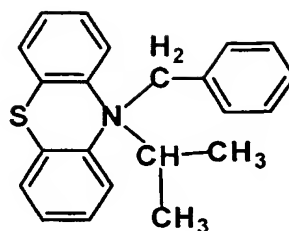
アンモニウム、テトラウンデセニルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、トリアリル-3-ペンチニルアンモニウム、トリエチルアリルアンモニウム、ジフェニルメチルエチルアンモニウム、トリメチル-2-ブテニルアンモニウム、ビス(4-メトキシ-1-ブチル)ジエチルアンモニウム、ジ(1-ナフチル)ジイソプロピルアンモニウム、t-ブチルエチルイソプロピル-4-フルオロフェニルアンモニウム、トリス(4-エチルフェニル)-4-アセトキシ-2-ブテニルアンモニウム、下記式(N-7)～(N-12)で表わされる構造の化合物等が挙げられる。

【0035】

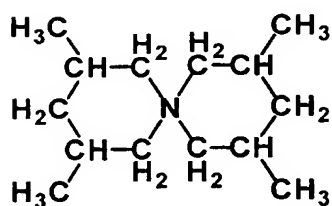
【化5】



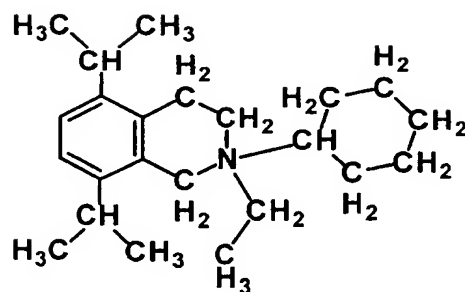
(N-7)



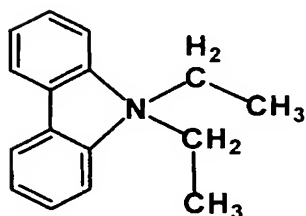
(N-8)



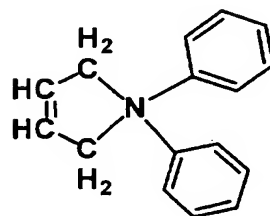
(N-9)



(N-10)



(N-11)



(N-12)

【0036】

上記のタイプ①及びタイプ②の化合物の中でも、水素以外のX¹～X⁴が、無置換又は置換のアルキル基又はアリール基であるアンモニウム化合物が好ましい。この様なアンモニウム化合物の具体例としては、タイプ①では、トリ-*n*-オクチルアンモニウム、トリス(6-*t*-ブチル-2-ナフチル)アンモニウム、ジ-*n*-プロピルエチルメチルアンモニウム、*n*-プロピル-*n*-ブチル-*n*-ペンチルアンモニウム、2-クロロエチル-3-メトキシプロピル-4-トリメチ

ルシリルブチルアンモニウム等が挙げられ、タイプ②では、テトラ-*n*-ノニルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、メチルエチル-*n*-プロピル-*n*-ブチルアンモニウム、メチル-*t*-ブチルジ(1-ナフチル)アンモニウム、5-ブロモペンチルジエチルメチルアンモニウム、トリス(2, 5-ジメチルフェニル)-*n*-オクチルアンモニウム等が挙げられる。

【0037】

上記のタイプ①及びタイプ②のうち、タイプ①で示されるアンモニウム化合物の方が、配位結合をしているプロトンを除いた元の第三級アミンと酢酸やフェノール等の酸性物質との酸塩基反応によって容易にアンモニウムに導くことができるため、経済的に好ましい。特に、プロトン以外の3つのアルキル基が全て同一であるタイプ①のアンモニウム化合物が、製造コストが安くなるため好ましい。このようなアンモニウム化合物の具体例としては、同一のアルキル基からなるトリアルキルアミンにプロトンが配位結合したアンモニウム、例えば、トリエチルアンモニウム、トリ-*n*-プロピルアンモニウム、トリイソプロピルアンモニウム、トリ-*n*-ブチルアンモニウム、トリ-*sec*-ブチルアンモニウム、トリ-*n*-ペンチルアンモニウム、トリ-*n*-ネオペンチルアンモニウム、トリイソオクチルアンモニウム、トリ-*n*-オクチルアンモニウム、トリデカニルアンモニウム等が挙げられる。その他、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) にプロトンが配位結合したアンモニウム等も好ましい。

【0038】

上で述べてきたようなアンモニウム化合物を、アリル化反応を実施する反応系中に存在させると、反応性の向上といった効果が発現する。この場合、何れか一種のアンモニウム化合物を単独で用いて良いし、数種類のアンモニウム化合物を任意の組み合わせで混合して用いてもよい。

【0039】

アンモニウム化合物を反応系に存在させる方法は特に限定されるものではない。しかしながら、例を示すとするならば、アンモニウム化合物を積極的に反応系に添加する方法と、反応系中においてアンモニウム化合物を調製する方法が挙げ

られる。これらの方法について、以下、更に具体例を示しながら説明する。

【0040】

まず、アンモニウム化合物を積極的に反応系に添加する方法については、アリル化合物や求核剤、触媒、反応媒体等と共にアンモニウム化合物を反応器内にフィードする方法で、このアンモニウム化合物は新しいアンモニウム化合物であっても、反応プロセスにおいてリサイクルされてきたアンモニウム化合物であっても構わない。注意すべき点として、通常、市販品として入手できるアンモニウム化合物は、一つの窒素につき+1価の電荷に帯電しているため、それに対応するカウンターアニオンとの塩の形となっているが、反応系中においてはアンモニウムに対応するこのカウンターアニオンがアリル原料化合物と反応する求核剤であることが望ましい。仮に、カウンターアニオンが求核剤ではなく、別のカウンターアニオンと塩の形になっているアンモニウム化合物を添加する場合には、別のカウンターアニオンが、触媒を被毒することなく、反応系中にアリル化合物との反応等により自ずと消失し、新たに求核剤がカウンターアニオンとなることが望まれる。通常の市販品のアンモニウム化合物のカウンターアニオンとしては、クロライド、ブロマイド、アイオダイドなどのハロゲン化物イオンのほか、ヘキサフルオロホスフェイト、ヘキサクロロホスフェイト、ハイドロジェンサルフェイト、テトラクロロボレイト、トリフルオロメタンスルホネイト、パークロレイト等が知られているが、これらの中で、一般的にハロゲン化物イオンが遷移金属触媒を被毒する可能性が高いと考えられる。そのようなハロゲン化物アンモニウム化合物を反応に用いる場合には、事前にアニオン交換反応等によって除去しておくといよい。この際、望ましくは新しいカウンターアニオンをアリル化反応で用いる求核剤にしておくとい層好ましい。

【0041】

一方、反応系中においてアンモニウム化合物を調製する方法については、アンモニウムの原料となるアミンやピリジン化合物等を添加する方法が挙げられる。これは、塩基性を示すこれらの化合物と、求核剤におけるプロトン酸性点とが反応器内で酸塩基反応を起こし、その結果、窒素上の非共有電子対にプロトンが配位結合した構造のアンモニウムやピリジニウム化合物が生成することに由来して

いる。このような方法を実施する際の注意点について述べると、この方法は、求核剤がプロトン酸性点を有している場合に良好に実施することができ、フェノールやカルボン酸類といった酸素求核剤及びマロン酸エステル誘導体類といった炭素求核剤との反応において特に効果を発揮するが、求核剤がアミン類といった窒素求核剤の場合にはアミン類がそもそも塩基性であるため大きな効果を発現しない点である。また、その他の注意事項として、アンモニウムの原料として加えるアミン化合物の遷移金属化合物に対する配位力があまりに高い場合には、元々遷移金属化合物に配位していた配位子を脱離させてしまい、触媒活性が低下してしまう場合があり得る。そのような場合には、やはり事前に系外でアンモニウム化合物の形に変換してフィードするか、プロセスの運転中に徐々にアンモニウム化合物に変化していくことを待つことなどが対策として挙げられる。

【0042】

上記のアンモニウム化合物の使用量は、経済性を考えると少ないほど有利であるが、後述の実施例でも示される様に、アンモニウム化合物の存在量が多くなると触媒活性の向上は徐々に緩やかになるので、後で詳しく述べるアリル化反応触媒である金属化合物に対する比率（モル比）として、通常0.1以上、好ましくは1以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上、最も好ましくは15以上であり、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは1000以下、更に好ましくは500以下である。

【0043】

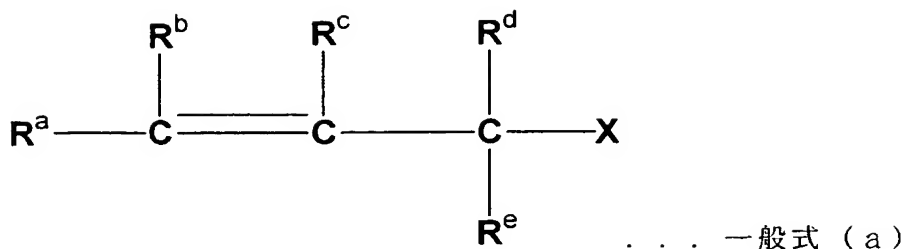
続いて、本発明の製造方法のその他の要件について説明する。

【0044】

まず、本発明の製造方法に使用されるアリル原料化合物について説明する。アリル原料化合物の種類は特に制限されないが、 $R^a \sim R^e$ で表される基を有するアリル基に、 X で表される脱離基が結合した、下の一般式（a）で表わされる構造の化合物が好ましい。なお、脱離基とは、母体となる基質骨格（本発明ではアリル骨格）の炭素に結合していて、一般的に電子吸引性基で、電子対を持って基質分子から離れていく原子又は原子団のことを指す。

【0045】

【化6】



【0046】

上記一般式 (a) において、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ホルミル基、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アミド基、アシル基、又はアシロキシ基を表わす。これらの例示基は更に、置換基を有していても良い。置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ホルミル基、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アミド基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。

【0047】

$R^a \sim R^e$ の炭素数は、通常 0～40、好ましくは 0～30、更に好ましくは 0～20 である。なお、 $R^a \sim R^e$ が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。

上記例示の中でも、 $R^a \sim R^e$ としては、それぞれ独立に、水素原子、無置換又は置換のアルキル基、無置換又は置換のアリール基が好ましい。

【0048】

一方、脱離基 X は、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $ROC(=O)-$ で表される電子吸引性基が少なくとも一つ結合した炭素原子、 $RC(=O)O-$ で表されるアシロキシ基、 $ROC(=O)O-$ で表されるカーボネイト基、 $RNHC(=O)O-$ で表されるカルバメイト基、 $(RO)_2P(=O)O-$ で表されるホスフェイト基、 R_2N- で表されるアミノ基、 RSO_2- で表されるスル

ホニル基、 RSO_2O —で表されるスルホネイト基、 RO —で表されるアルコキシ基又はアリーロキシ基等を表わす。なお、前記各式中における R は、水素原子又は有機基を表わす。有機基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば、その種類は特に制限されないが、アルキル基、アリアル基等が好ましい。 R が有機基である場合の炭素数は、通常1～40、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20である。なお、脱離基 X が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素—炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。

【0049】

上記例示のうち、 X としては、アシロキシ基、ヒドロキシ基、カーボネイト基が好ましい。アシロキシ基の具体例としては、アセトキシ基、メチルアセトキシ基、エチルアセトキシ基等が挙げられる。カーボネイト基の具体例としては、メチルカーボネイト基、エチルカーボネイト基、フェニルカーボネイト基等が挙げられる。特に X としては、アセトキシ基又はヒドロキシ基が好ましい。

【0050】

なお、上述の $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ 及び X のうち任意の二以上の基が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。但し、 X が安定した環状構造に含まれると、 X が脱離し難くなるので好ましくない。環の数は特に制限されないが、通常0～3、好ましくは0～2、特に好ましくは0又は1である。また、個々の環を形成する原子の数も特に制限されないが、通常3～10員環、好ましくは4～9員環、特に好ましくは5～7員環である。複数の環が存在する場合、これらの環が一部を共有することによって縮合環構造を形成していても良い。

【0051】

$\text{R}^a \sim \text{R}^e$ 及び X のうち二以上の基が結合して環状構造を形成している場合、その炭素数は、環状構造の形成に関与している基の数を p とすると、通常0～40× p 、好ましくは0～30× p 、特に好ましくは0～20× p である。

【0052】

上記一般式(a)のアリル原料化合物の例としては、カルボン酸のアリルエステル類、アリルカーボネイト類、アリルカルバメイト類、リン酸アリルエステル

類、アリルアミン類、アリルスルホン類、アリルスルホネイト類、アリルエーテル類、アリルアルコール類、ハロゲン化アリル類、ビニルエチレンオキシド類、1-ビニル-2, 2-ジアルキルカルボキシレイトシクロプロパン類等が挙げられる。カルボン酸のアリルエステル類の具体例としては、酢酸アリル、酢酸-2-ヘキセニル、酢酸プレニル、酢酸-3-ブテン-2-イル、酢酸-2-シクロペンテニル、プロピオン酸-1-フェニル-1-ブテン-3-イル、酪酸-1-シクロヘキシル-2-ブテン、1, 4-ジアセトキシブテン-2, 3-アセトキシ-4-ヒドロキシブテン-1等が挙げられる。アリルカーボネイト類の具体例としては、アリルメチル炭酸エステル、4-アセトキシ-2-ブテニルエチル炭酸エステル、ネリルメチル炭酸エステル等が挙げられる。アリルカルバメイト類の具体例としては、アリル-N-(4-フルオロフェニル)カルバメイト、2-ブテニル-N-メチルカルバメイト、フルフリル-N-(2-メトキシフェニル)カルバメイト等が挙げられる。リン酸アリルエステル類の具体例としては、リン酸アリルジメチルエステル、リン酸-3-メチル-2-ブテニルジフェニルエステル、リン酸メチルエチルフルフリルエステル等が挙げられる。アリルアミン類の具体例としては、アリルジエチルアミン、3-メトキシアリルジフェニルアミン、トリアリルアミン、2-ブテニルジベンジルアミン等が挙げられる。アリルスルホン類の具体例としては、アリルフェニルスルホン、メチリル-p-トリルスルホン、2-メチル-3-スルホレン、1, 3-ジフェニルアリルメチルスルホン等が挙げられる。アリルスルホネイト類の具体例としては、アリルトルエン-4-スルホネイト、3-チオフェンメタンスルホネイト、4-クロロ-2-ブテニルメタンスルホネイト等が挙げられる。アリルエーテル類の具体例としては、アリルエチルエーテル、アリルフェニルエーテル、2, 3-ジフェニルアリルイソプロピルエーテル、2-ブテニル-4-フルオロフェニルエーテル等が挙げられる。アリルアルコール類の具体例としては、2-ブテニルアルコール、2, 3-ジメチル-2-ブテニルアルコール、3-ブロモアリルアルコール等が挙げられる。ハロゲン化アリル類の具体例としては、1-ニトロ-2-ブテン、1-ニトロ-1, 3-ジフェニルプロペン、3-ニトロ-3-メトキシプロペン等に代表されるようなニトロアリル類、塩化アリル、臭化-2-ブテニル、1-ク

ロロ-2-フェニル-2-ペンテン等が挙げられる。ビニルエチレンオキシド類の具体例としては、ブタジエンモノオキシド、シクロペンタジエンモノオキシド、1,3-シクロヘキサジエンモノオキシド等が挙げられる。1-ビニル-2,2-ジアルキルカルボキシレイトシクロプロパン類の具体例としては、1-ビニル-2,2-ジメチルカルボキシレイトシクロプロパン、ビスクロ[3.1.0]-6,6-ジエチルカルボキシレイト-2-ヘキセン等が挙げられる。

【0053】

これらのアリル原料化合物の中でも、全体の分子量として1500以下のもの（炭素数で約100以下のもの）であり、反応条件下において全量又は一部のアリル原料化合物が、溶媒への溶解、求核剤との相溶、若しくは熱による融解等によって、溶けた状態になり得るものが好ましい。具体的には、R^a~R^eがそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であって、Xが、アセトキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基であるものが挙げられる。特に、Xがアセトキシ基である化合物の具体例として、酢酸アリル、酢酸-2-ヘキセニル、酢酸ゲラニル、酢酸ファルネシル、酢酸-2,4-ヘキサジエニル、酢酸-2-トリメチルシリルメチル-2-プロペニル、酢酸-2-メチル-2-シクロヘキセニル、酢酸シンナミル、酢酸リナリル、酢酸-3-ブテン-2-イル、4-シクロペンテン-1,3-ジオール-1-アセテイト等が挙げられる。また、脱離基がヒドロキシ基である化合物の具体例として、アリルアルコール、シンナミルアルコール、クロチルアルコール、3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、ゲラニオール、2-ペンテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、1-ヘキセン-3-オール、2-メチル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-アセトキシ-4-ヒドロキシシクロペンテン-2,1,2-ジヒドロカテコール、3-ヘキセン-2,5-ジオール等が挙げられる。

【0054】

なお、特に好ましいアリル原料化合物として、下記一般式(b)で表される3,4-二置換ブテン-1、下記一般式(c)で表される1,4-二置換ブテン-2、及びそれらの化合物からなる群より選ばれる二以上の化合物の混合物を挙げ

ることができる。

【0055】



【0056】

上記一般式 (b) 中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、アセトキシ基又はヒドロキシ基を表わす。上記一般式 (b) で表わされる 3, 4-二置換ブテン-1 の具体例としては、3, 4-ジアセトキシブテン-1、3-アセトキシ-4-ヒドロキシブテン-1、4-アセトキシ-3-ヒドロキシブテン-1、3, 4-ジヒドロキシブテン-1 が挙げられる。

【0057】



【0058】

上記一般式 (c) 中、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、アセトキシ基又はヒドロキシ基を表わす。上記一般式 (c) で表わされる 1, 4-二置換ブテン-2 の具体例としては、1, 4-ジアセトキシブテン-2、1-アセトキシ-4-ヒドロキシブテン-2、1, 4-ジヒドロキシブテン-2 が挙げられる。

【0059】

次に、本発明の製造方法に使用される求核剤について説明する。

一般的に求核剤とは、非共有電子対を持ち、塩基性で、炭素核を攻撃する傾向を有している反応体のことを指すが、本発明ではその種類に特に制限は無く、基本的にあらゆる種類の求核剤を用いることができる。しかし、 π -アリル錯体に求核攻撃してアリル化合物を生成させるという目的から、本発明で使用する求核剤としては、それぞれ酸素原子、炭素原子、及び窒素原子上の非共有電子対が求核攻撃を行なう酸素求核剤、炭素求核剤、及び窒素求核剤が好ましい。なお、反応速度を向上させるためには、反応条件下において全量又は一部の求核剤が、溶媒への溶解、アリル原料化合物との相溶、若しくは熱による融解等によって、溶けた状態になり得るものが好ましい。この様な観点で、通常は分子量 600 以下の求核剤を用いる。

【0060】

本発明で使用可能な酸素求核剤は、具体的には、求核性の酸素原子を含む E^1 OH で表わされるプロトン付加体の化合物、又は、その脱プロトン体である E^1O^- で表わされるアニオン、更には、反応系の中でそのアニオンとなり得る化合物である。前記式中、 E^1 は、水素原子又は有機基を表わす。有機基としては、炭素原子、窒素原子、リン原子、又は硫黄原子により当該求核性の酸素原子と結合するものであって、反応系で液体となり、且つ、反応系に悪影響を及ぼす虞が無いものが用いられる。

【0061】

E^1 が有機基の場合、その炭素数は、通常は 1～30 の範囲が、反応系で溶解し易いので好ましい。中でも好ましくは 1～20、特に好ましくは 1～10 である。また、酸素求核剤の分子量は通常 400 以下、好ましくは 300 以下、特に好ましくは 200 以下である。

【0062】

求核性酸素と炭素原子で結合する有機基としては、無置換又は置換の鎖状アルキル基、無置換又は置換の環状アルキル基、無置換又は置換のアリール基等が挙げられる。求核性酸素と窒素原子で結合する有機基としては、無置換又は置換のアミノ基、 $C=N$ 結合を有する基等が挙げられる。求核性酸素とリン原子で結合する有機基としては、無置換又は置換のホスホネイト基、ホスフィネイト基、ホスフィノイル基等が挙げられる。求核性酸素と硫黄原子で結合する有機基としては、無置換又は置換のスルホニル基等が挙げられる。なお、上記各例示基の置換基としては、有機基であって、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。上記各例示基がこれらの置換基を有する場合には、置換基も含めた炭素数が上記範囲内となるようにする。

【0063】

酸素求核剤の具体例をプロトン付加体の形態で列举すると、 E^1 が水素原子の場合は、水である。

E¹が求核性酸素と炭素原子で結合した有機基である場合には、アルコール類、アリロール類、脂肪族カルボン酸類、芳香族カルボン酸類、チオカルボン酸類、セレノカルボン酸類等が挙げられる。アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-クロロ-1-ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。アリロール類の具体例としては、フェノール、p-メトキシフェノール、2,4-ジメチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフトール、2-ピリジノール、2-ブロモ-4-ピリジノール等が挙げられる。脂肪族カルボン酸類の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クロロ酢酸、シュウ酸、アジピン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸類の具体例としては、安息香酸、ナフタレン-2-カルボン酸、*m*-シアノ安息香酸、*o*-トルイル酸等が挙げられる。チオカルボン酸類の具体例としては、CH₃C(=S)-OHで表わされる化合物、PhC(=S)-OHで表わされる化合物等が挙げられる。セレノカルボン酸類の具体例としては、CH₃(C=Se)-OHで表わされる化合物、PhC(=Se)-OHで表わされる化合物等が挙げられる。なお、本明細書において、Phはフェニル基を表わす。

【0064】

E¹が求核性酸素と窒素原子で結合した有機基である場合には、オキシム類、ヒドロキシアミン類等が挙げられる。オキシム類としては、アセトンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロペンタノンオキシム等が挙げられる。ヒドロキシアミン類としては、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-ジベンジルヒドロキシアミン等が挙げられる。その他該当する有機基としては、*t*-ブチル-N-ヒドロキシカーバメイト、N-ヒドロキシマレイミド、N-ヒドロキシスクシンイミド、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0065】

E¹が求核性酸素とリン原子で結合した有機基である場合には、ホスフィン酸類、ホスホン酸エステル類、リン酸エステル類等が挙げられる。ホスフィン酸類

としては、ジメチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸等が挙げられる。ホスホン酸エステル類としては、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸モノフェニルエステル等が挙げられる。リン酸エステル類としては、リン酸ジフェニルエステル、リン酸ジメチルエステル等が挙げられる。

【0066】

E^1 が求核性酸素と硫黄原子で結合した有機基である場合には、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸モノフェニルエステル、硫酸モノオクチルエステル等の硫酸モノエステル類が挙げられる。

【0067】

なお、上述の例示は全てプロトン付加体で示したが、各例示化合物の脱プロトン体、また、反応系の中で当該脱プロトン体となり得る化合物も同様に例示される。反応系の中で当該脱プロトン体となり得る化合物としては、当該脱プロトン体がその他の原子又は原子団と結合した化合物が挙げられる。当該脱プロトン体と結合するその他の原子又は原子団としては、各種の一価のカチオン (Na^+ , K^+ 等) などが挙げられる。

【0068】

以上例示の中でも、 E^1 が求核性酸素と炭素原子で結合した有機基である場合が特に好ましく、具体的には、以下のタイプ①～④の酸素求核剤が特に好ましい。

【0069】

① $RO-H$ 又は RO^- (前記式中、 R は、置換基を有していてもよく、炭素鎖中に二重結合や三重結合を有していても良いアルキル基を表わす。) で表されるアルコール類又はそれらの脱プロトン体。

【0070】

② $ArO-H$ 又は ArO^- (前記式中、 Ar は、置換基を有していてもよく、窒素、酸素、リン、硫黄のような他の元素を含んでいても良いアリール基を表わす。) で表されるヒドロキシアリール類又はそれらの脱プロトン体。

【0071】

③ $R'COO-H$ 又は $R'COO^-$ (前記式中、 R' は、水素原子又はアルキル基を表し、更に置換基を有していても良く、炭素鎖中に二重結合や三重結合を有していても良い基を表わす。) で表される脂肪族カルボン酸類又はそれらの脱プロトン体。

【0072】

④ $Ar'COO-H$ 又は $Ar'COO^-$ (前記式中、 Ar' は、置換基を有していてもよく、窒素、酸素、リン、硫黄のような他の元素を含んでいても良いアール基を表わす。) で表される芳香族カルボン酸類又はそれらの脱プロトン体。

【0073】

タイプ①の酸素求核剤としては、飽和又は不飽和のアルコール及びそれらの置換基含有体、飽和又は不飽和のジオールや多置換アルコール又はそれらの置換基含有体等が挙げられる。飽和又は不飽和のアルコール及びそれらの置換基含有体の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、 i -プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール、 n -オクタノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、ベンジルアルコール、1-ブromo-2-プロパノール、2-メチルシクロペンタノール、2-フェニルエタノール、ネオペンチルアルコール、4-シクロヘキセノール、コレステロール等が挙げられる。飽和又は不飽和のジオールや多置換アルコール又はそれらの置換基含有体の具体例としては、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-クロロ-1, 3-プロパンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、グリセリン、ペンタエリトリール等が挙げられる。

【0074】

これらの中でも、タイプ①の酸素求核剤としては、飽和のアルコール又は飽和のジオールが好ましく、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、 i -プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール、 n -オクタノール、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール等が好ましい。

【0075】

タイプ②の酸素求核剤としては、モノヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体、ジ又は多ヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。モノヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体の具体例としては、フェノール、クレゾール、4-ニトロフェノール、2-フルオロフェノール、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、3-*t*-ブチル-2-ナフトール等が挙げられる。ジ又は多ヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体の具体例としては、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン、2,4-ジヒドロキシフェニルエチルケトン、4-*n*-ヘキシルレスルシノール、1,8-ジヒドロキシナフタレン、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1-メチル-2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,2,4-ベンゼントリオール等が挙げられる。

【0076】

これらの中でも、タイプ②の酸素求核剤としては、モノヒドロキシアリール又はジヒドロキシアリールが好ましく、具体的には、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等が好ましい。

【0077】

タイプ③の酸素求核剤としては、飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体、不飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、 α -メチル酪酸、 γ -クロロ- α -メチル吉草酸、 α -ヒドロキシプロピオン酸、 γ -フェニル酪酸等が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、アクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、2-シクロヘキセンカルボン酸、4-メトキシ-2-ブテン酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

【0078】

これらの中でも、タイプ③の酸素求核剤としては、飽和脂肪族カルボン酸又は飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく、具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が好ましい。

【0079】

タイプ④の酸素求核剤としては、芳香族カルボン酸及びそれらの置換基含有体、芳香族ジ又は多カルボン酸及びそれらの置換基含有体が挙げられる。芳香族カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、安息香酸、3-シアノ安息香酸、2-ブロモ安息香酸、2,3-ジメトキシ安息香酸、4-フェノキシ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、m-トルイル酸、o-メトキシ安息香酸、フタル酸モノメチルエステル、テレフタル酸モノエチルエステル、ナフタレン-1-カルボン酸、1-メチルナフタレン-2-カルボン酸、2-エトキシナフタレン-1-カルボン酸、1-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、1-ブロモナフタレン-2-カルボン酸、アントラセン-9-カルボン酸、フェナントレン-4-カルボン酸、ピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、2-メトキシチオニコチン酸、6-クロロニコチン酸、イソキノリン-1-カルボン酸、キノリン-3-カルボン酸、キノリン-4-カルボン酸、4-メトキシキノリン-2-カルボン酸等が挙げられる。芳香族ジ又は多カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸等が挙げられる。

【0080】

これらの中でも、タイプ④の酸素求核剤としては、芳香族カルボン酸又はジカルボン酸が好ましく、具体的には、安息香酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が好ましい。

【0081】

炭素求核剤としては、 $E^2E^3E^4C^-$ で表されるカルボアニオン類、又は $E^2E^3E^4CH$ で表わされるそのプロトン付加体が、好ましい例として挙げられる。前記式において、 $E^2 \sim E^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボキシ基、又は、鎖状若しくは環状の、アルキル基、アリール基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、イソシアノ基、アルキリデンアミノ基、若しくはジアルコキシホスホリル基を表わす。上記各例示基は更に置換基を有していても良い。置換基としては、有機基であって、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。

【0082】

なお、 $E^2 \sim E^4$ として上に例示した置換基及びそれらの付属的な置換基が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。また、 $E^2 \sim E^4$ のうち任意の二以上の基が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。更に、 $E^2 \sim E^4$ のうち少なくとも一つは、電子吸引基である必要がある。中でも $E^2 \sim E^4$ のうち二つ以上が電子吸引基であることが好ましい。

【0083】

炭素求核剤の炭素数は、通常1～50、好ましくは1～40、特に好ましくは1～30である。また、その分子量は通常600以下、好ましくは500以下、特に好ましくは400以下である。

【0084】

上述の炭素求核剤のうち、カルボアニオン類は、非共有電子対にプロトン等の置換基が結合した電荷を帯びていない化合物から生成されるが、そうした元の化合物のまま反応に用いてもよいし、プロトン等を引き抜いてカルボアニオンの状態にしてから反応に用いてもよい。後者の場合、一般的に、カルボアニオンのカ

ウンターカチオンとしてアルカリ金属イオンを用いると、より高い反応活性で反応を行なうことができる。通常、炭素求核剤は、元の化合物からプロトンが引き抜かれて初めて、求核性を示すカルボアニオンという構造を取るなので、元の化合物は活性プロトン、即ち酸性のプロトンを有する化合物（プロトン付加体）であることが望ましい。

【0085】

炭素求核剤として好ましいものとしては、マロン酸エステル誘導体、 α -置換酢酸エステル誘導体、置換ニトロメタン誘導体、ジアシルメタン誘導体、スルホニルメタン誘導体、置換アセトニトリル、アルキリデンアミノメタン誘導体等が挙げられる。それぞれの具体例を水素付加体の形式で列举すると、マロン酸エステル誘導体の具体例としては、マロン酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル等が挙げられ、 α -置換酢酸エステル誘導体の具体例としては、 α -ブロモプロピオン酸エチル、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、イソシアノ酢酸ベンジル、フェニルスルホニル酢酸エチル、ニトロ酢酸ブチル、フェニルチオイソシアノ酢酸- γ -ブチル等が挙げられ、置換ニトロメタン誘導体の具体例としては、ニトロエタン、ジニトロメタン等が挙げられ、ジアシルメタン誘導体の具体例としては、ヘプタン-3, 5-ジオン、ペンタン-2, 4-ジオン等が挙げられ、スルホニルメタン誘導体の具体例としては、ジメチルスルホニルメタン、フェニルスルホニルアリル等が挙げられ、置換アセトニトリルの具体例としては、フェニルアセトニトリル、フェノキシフェニルチオアセトニトリル等が挙げられ、アルキリデンアミノメタン誘導体の具体例としては、シクロヘキシリデンアミノメチルホスホン酸ジエチル、ビス(2-プロピリデンアミノ)メタン等が挙げられ、その他としては、フルオレン等が挙げられる。

【0086】

炭素求核剤としてより好ましいのは、 $E^2 \sim E^4$ のうち少なくとも一つがアルコキシカルボニル基である化合物である。こうした化合物の具体例としては、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチルが挙げられる。中でも、 $E^2 \sim E^4$ のうち二つがアルコキシカルボニル基である化合物が特に好ましい。こうした化合物の具体例としては、マロン酸ジエチルが挙げられる。

【0 0 8 7】

窒素求核剤としては、 HNE^5E^6 で表わされる、少なくとも一つの水素原子と結合したアミン類が、好ましい例として挙げられる。前記式において、 E^5 又は E^6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボキシ基、又は、鎖状若しくは環状の、アルキル基、アリール基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、アルコキシ基、若しくはアリーロキシ基を表わす。上記各例示基は更に置換基を有していても良い。置換基としては、有機基であって、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。

【0 0 8 8】

なお、 E^5 及び E^6 として上に例示した置換基及びそれらの付属的な置換基が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。また、 E^5 及び E^6 が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。

【0 0 8 9】

窒素求核剤の炭素数は、通常 1 ~ 4 0、好ましくは 1 ~ 3 0、特に好ましくは 1 ~ 2 0 である。また、その分子量は通常 5 0 0 以下、好ましくは 4 0 0 以下、特に好ましくは 3 0 0 以下である。

【0 0 9 0】

アミン類との反応の場合、アミンの窒素上の非共有電子対が π -アリル錯体の末端アリル炭素に求核攻撃することによって、中間体としてアンモニウムカチオン状態となるが、そこからプロトンが抜けて電荷的に中性のアリルアミン類が生成するために、水素原子が少なくとも一つ結合したアミン類である必要がある。しかしながら、アミン類の求核性を一層高める目的で、事前にプロトンを化学処理等により引き抜いて、 $\text{E}^5\text{E}^6\text{N}^-$ のようなアニオン化されたアミン類の形で反応に使用してもよい。その場合、アニオン化されたアミン類のカウンターカチオ

ンとして、アルカリ金属イオン等を挙げることができる。

【0091】

窒素求核剤として好ましいものとしては、アンモニア、第一級アミン、第二級アミン、N-無置換又は一置換アミド化合物類、複素環式環状アミン類、ジアミン又は多アミン類等が挙げられる。それぞれの具体例を水素付加体の形式で列挙すると、第一級アミンの具体例としては、エチルアミン、n-ブチルアミン、i-プロピルアミン、アリルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、フェニルアミン、フェノキシアミン等が挙げられ、第二級アミンの具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-i-プロピルアミン、ジフェニルアミン、ジ(2-ブテニル)アミン、t-ブチル-n-ブチルアミン、メチルフェニルアミン、N-クロロ-N-フェニルアミン、N-エトキシ-N-エチルアミン、N-n-オクチル-N-ヒドロキシアミン、ジフェノキシアミン等が挙げられ、N-無置換又は一置換アミド化合物類の具体例としては、カプロアミド、3-ブロモベンズアミド、エトキシカルボニルアミン、N-ブロモアセトアミド、4-フルオロアセトアニリド、シクロヘキシルジ-i-プロピルアミノカルボニルアミン、メトキシカルボニルプロピルアミン、カルボキシルグリシン、フェノキシカルボニルフェニルアミン等が挙げられ、複素環式環状アミン類の具体例としては、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、インドール、2,5-ジメチルピロリジン、モルホリン、4-クロロ-2,5-ジヒドロキノリン等が挙げられ、ジアミン又は多アミン類の具体例としては、テトラメチレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン等が挙げられる。

【0092】

窒素求核剤としてより好ましいのは、E⁵及びE⁶の少なくとも一方が無置換又は置換のアルキル基である第一級アミン、第二級アミンである。こうした化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジ-i-プロピルアミン、ジ-n-ウンデシルアミン、2-エトキシエチル-t-ブチルアミン、ビス(4-ブロモシクロヘキシル)アミン、N-3,5-ジメチルヘキシル-N-2-エチルヘキシルアミン、エチルアミン、n-オクチルアミン、ベンジルアミン、t-ブチルアミン

、3-クロロ-n-プロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、4-シアノ-n-デシルネオペンチルアミンが挙げられる。中でも、E⁵及びE⁶がともに無置換又は置換のアルキル基である第二級アミン類が特に好ましい。こうした化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジ-i-プロピルアミン、ジ-n-ウンデシルアミン、2-エトキシエチル-t-ブチルアミン、ビス(4-ブロモシクロヘキシル)アミン、N-3,5-ジメチルヘキシル-N-2-エチルヘキシルアミンが挙げられる。

【0093】

続いて、本発明の製造方法で使用する触媒について説明する。本発明で 사용되는触媒は、一以上の遷移金属化合物と、特定構造の単座配位ホスファイト化合物、又は、二座配位ホスファイト化合物とを含む。

【0094】

遷移金属化合物としては、周期表の第8～10族(IUPAC無機化学命名法改訂版(1998)による)に属する遷移金属からなる群より選ばれる、一以上の遷移金属を含む化合物が使用される。具体的には、鉄化合物、ルテニウム化合物、オスミウム化合物、コバルト化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物等が挙げられるが、中でもルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物が好ましく、更にはニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物が好ましく、特にパラジウム化合物が好ましい。これらの化合物の種類は任意であるが、具体例としては、上記遷移金属の酢酸塩、アセチルセトネイト化合物、ハライド、硫酸塩、硝酸塩、有機塩、無機塩、アルケン配位化合物、アミン配位化合物、ピリジン配位化合物、一酸化炭素配位化合物、ホスフィン配位化合物、ホスファイト配位化合物等が挙げられる。

【0095】

遷移金属化合物の具体例を列記すると、鉄化合物としては、Fe(OAc)₂、Fe(acac)₃、FeCl₂、Fe(NO₃)₃等が挙げられる。ルテニウム化合物としては、RuCl₃、Ru(OAc)₃、Ru(acac)₃、RuCl₂

(PPh₃)₃等が挙げられる。オスミウム化合物としては、OsCl₃、Os(OAc)₃等が挙げられる。コバルト化合物としては、Co(OAc)₂、Co(acac)₂、CoBr₂、Co(NO₃)₂等が挙げられる。ロジウム化合物としては、RhCl₃、Rh(OAc)₃、[Rh(OAc)₂]₂、Rh(acac)(CO)₂、[Rh(OAc)(cod)]₂、[RhCl(cod)]₂等が挙げられる。イリジウム化合物としては、IrCl₃、Ir(OAc)₃、[IrCl(cod)]₂が挙げられる。ニッケル化合物としては、NiCl₂、NiBr₂、Ni(NO₃)₂、NiSO₄、Ni(cod)₂、NiCl₂(PPh₃)₃等が挙げられる。パラジウム化合物としては、Pd(0)、PdCl₂、PdBr₂、PdCl₂(cod)、PdCl₂(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd₂(dba)₃、K₂PdCl₄、K₂PdCl₆、PdCl₂(PhCN)₂、PdCl₂(CH₃CN)₂、Pd(dba)₂、Pd(NO₃)₂、Pd(OAc)₂、Pd(CF₃COO)₂、PdSO₄、Pd(acac)₂、その他、カルボキシレート化合物、オレフィン含有化合物、Pd(PPh₃)₄等のような有機ホスフィン含有化合物、アリルパラジウムクロライド二量体等が挙げられる。白金化合物としては、Pt(acac)₂、PtCl₂(cod)、PtCl₂(CH₃CN)₂、PtCl₂(PhCN)₂、Pt(PPh₃)₄、K₂PtCl₄、Na₂PtCl₆、H₂PtCl₆が挙げられる。なお、以上の例示において、codは1, 5-シクロオクタジエンを、dbaはジベンジリデンアセトンを、acacはアセチルアセトネイトを、Acはアセチル基をそれぞれ表す。

【0096】

遷移金属化合物の種類は特に制限されず、活性な金属錯体種であれば、単量体、二量体、及び／又は多量体の何れであっても構わない。

【0097】

遷移金属化合物の使用量については特に制限はないが、触媒活性と経済性の観点から、反応原料であるアリル化合物に対して、通常 1×10^{-8} (0.01モルppm)モル当量以上、中でも 1×10^{-7} (0.1モルppm)モル当量以上、特に 1×10^{-6} (1モルppm)モル当量以上、また、通常1モル当量以下、中でも0.001モル当量以下、特に0.0001モル等量以下の範囲で使用する

のが好ましい。

【0098】

続いて、本発明に用いられるホスファイト化合物について述べる。本発明に使用できるホスファイト化合物は、特定の構造を有する単座配位ホスファイト化合物と、任意の構造の二座配位ホスファイト化合物とに大きく分けることができる。何れの場合も、触媒活性を上げるためには、反応系で溶解しているものが良く、その分子量は、単座配位ホスファイト化合物の場合、通常1500以下、好ましくは1200以下、より好ましくは900以下であり、通常100以上、好ましくは130以上、より好ましくは160以上である。二座配位ホスファイト化合物の場合、通常3000以下、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下であり、通常250以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上である。

【0099】

本発明に用いられる単座配位ホスファイト化合物は、下記一般式(I)で示される構造を有する単座配位ホスファイト化合物である。



【0100】

上記一般式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、鎖状又は環状のアルキル基を表わす。このアルキル基は、更に置換基を有していても良く、炭素鎖を含む場合にはその炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、具体的には、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が好ましい。

【0101】

R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数は、通常1~40、好ましくは1~30、更に好ましくは1~20である。アルキル基が置換基を有する場合には、その置換基も含めた炭素数が上記範囲内になるものとする。

【0102】

R¹、R²、R³の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2,3-ジエチルシクロヘキシル基、2-クロロエチル基、ベンジル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3-ジメチルアミノプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、5-シアノペンチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、3-(4-ニトロフェニル)プロピル基、4-エトキシシクロヘキシル基、3,5-ジブロモシクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、ゲラニル基、5-クロロ-3-ペンテニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、1,1-ジエチルメチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,3-ジメチル-1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、プロパン-1,1,1-トリメチレン基、2-ヒドロキシエタン-1,1,1-トリメチレン基、3-ヒドロキシプロパン-1,1,1-トリエチレン基等が挙げられる。

【0103】

上記例示基の中でも、R¹、R²、R³としては、分岐鎖状又は環状のアルキル基が好ましい。その具体例としては、i-プロピル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基、イソデシル基、4,4-ジメチル-1-ペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。特に、R¹、R²、R³としては、第二級アルキル基又は第三級アルキル基がとりわけ好ましい。その具体例としては、i-プロピル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、ペンタン-3-イル基、ヘプタン-3-イル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

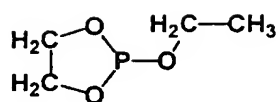
【0104】

上記一般式(I)の単座配位ホスファイト化合物の具体例としては、トリメチ

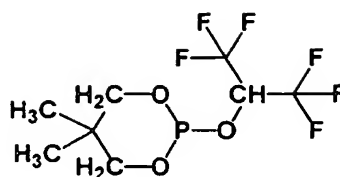
ルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリー
i-プロピルホスファイト、トリアリルホスファイト、トリーn-ブチルホスフ
ァイト、トリオクタデシルホスファイト、エチルジ- t-ブチルホスファイト、
2-エチルヘキシルジエチルホスファイト、ジエチルメチルホスファイト、ジベ
ンジル- i-プロピルホスファイト、ジイソデシルアリルホスファイト、トリス
(3-メトキシプロピル) ホスファイト、トリ (2-ブテニル) ホスファイト、
トリス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスファイト、トリス (3-クロロ
プロピル) ホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、ジイソオクチルー
2, 3-ジブromo-1-プロピルホスファイト、トリメチロールプロパンホスフ
ァイト、及び下記の (M-1) ~ (M-10) の構造の化合物が挙げられる。

【0105】

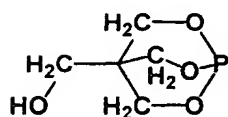
【化 7】



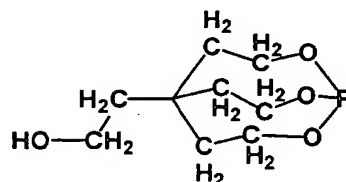
(M-1)



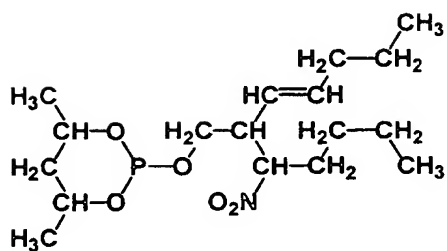
(M-2)



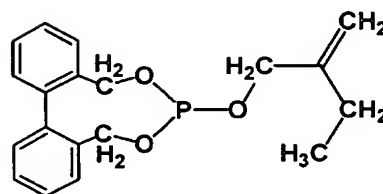
(M-3)



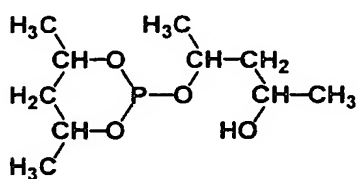
(M-4)



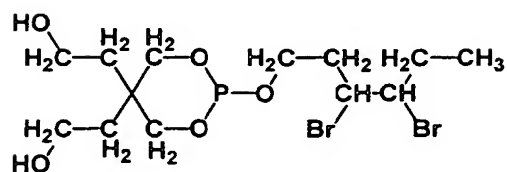
(M-5)



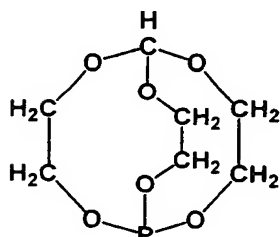
(M-6)



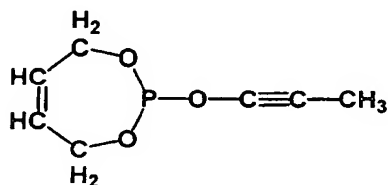
(M-7)



(M-8)



(M-9)



(M-10)

【 0 1 0 6 】

中でも、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つが、分岐鎖状又は環状のアルキル基である単座配位ホスファイト化合物が好ましい。その具体例としては、*t*-ブチルジアリルホスファイト、イソオクチルジベンジルホスファイト、ビス(3-クロロプロピル)ネオペンチルホスファイト、シクロプロピルジ(2-ブテニル)ホスファイト、ジエチルー*i*-プロピルホスファイト、ジメチルー*t*-ブチルホスファイト、シクロヘキシルジメチルホスファイト、トリネオペンチルホスファイト、ジイソオクチルネオペンチルホスファイト、ジシクロヘキシルイソブチルホスファイト等が挙げられる。

【0107】

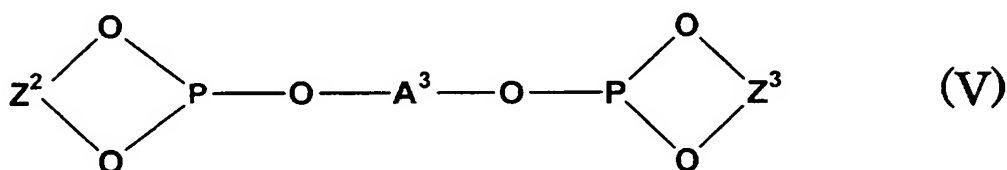
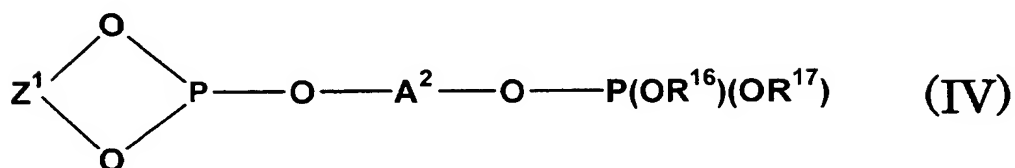
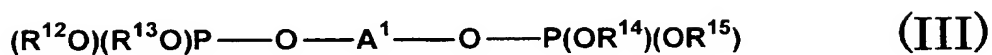
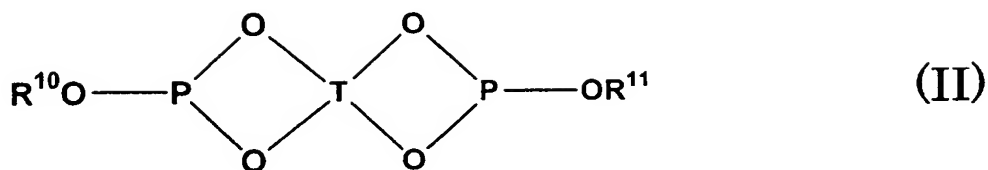
特に、 R^1 、 R^2 、 R^3 がそれぞれ独立に、第二級アルキル基又は第三級アルキル基である単座配位ホスファイト化合物が好ましい。その具体例としては、トリ-*i*-プロピルホスファイト、ジ-*i*-プロピルー*t*-ブチルホスファイト、トリ-*t*-ブチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリシクロヘプチルホスファイト、ジシクロヘキシル-*t*-ブチルホスファイト、*i*-プロピルー*t*-ブチルー1, 1-ジメチルプロピルホスファイト等が挙げられる。それらの中でも、トリ-*i*-プロピルホスファイトが最も好ましい。

【0108】

一方、二座配位ホスファイト化合物としては、反応条件下で安定であり、反応系中で遷移金属にリン原子で配位するもので、且つ、触媒被毒しないもの(触媒被毒する化合物の例は前述の通りである。)であれば特に限定されないが、下記一般式(II)～(V)で表される化合物が好ましい。

【0109】

【化 8】



【0110】

上記一般式 (II) ~ (V) において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{17}$ は、それぞれ独立に、それぞれ独立に、鎖状若しくは環状のアルキル基、又はアリール基を表わす。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基、ナフチル基、ジ-*t*-ブチルナフチル基、ピリジル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

【0111】

なお、上述のアルキル基及びアリール基は、更に置換基を有していても良い。この置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、具体的には、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホ

ルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が好ましい。

【0112】

R³¹～R³⁷の炭素数は、通常1～40、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20である。上述のアルキル基又はアリール基が更に置換基を有している場合には、この置換基を含めた全体の炭素数が上記範囲となるようにする。

【0113】

上記例示基のうち、上述のホスファイトの安定性を考えると、R³¹～R³⁷としては、無置換又は置換のアリール基が好ましい。無置換又は置換のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジtert-ブチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-tert-ブチル-2-ナフチル基、3-メチロキシカルボニル-2-ナフチル基、3,6-ジtert-ブチル-2-ナフチル基、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2-イル基、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-1-イル基等が挙げられる。

【0114】

Z¹～Z³及びA¹～A³は、それぞれ独立に、二価の有機基を表わす。その種類としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、無置換又は置換の、アルキレン基、アリーレン基、アルキレン-アリーレン基、

又はジアリーレン基が好ましい。Z¹~Z³及びA¹~A³の各々の炭素数は、通常 1~60 である。中でも、無置換又は置換のアルキレン基、無置換又は置換のアリーレン基、無置換又は置換のアルキレン-アリーレン基の場合には、その炭素数は通常 40 以下、好ましくは 30 以下、更に好ましくは 20 以下である。一方、無置換又は置換のジアリーレン基の場合には、その炭素数は通常 60 以下、好ましくは 50 以下、更に好ましくは 40 以下である。

【0115】

アルキレン基は、鎖状であっても環状であっても良い。アルキレン基が有しているても良い置換基の好ましい例としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が挙げられる。無置換又は置換のアルキレン基の具体例としては、エチレン基、テトラメチルエチレン基、1, 3-プロピレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基等が挙げられる。

【0116】

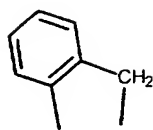
アリーレン基が有しているても良い置換基の好ましい例としては、上述のアルキレン基が有しているても良い置換基の好ましい例と同一の基が挙げられる。無置換又は置換のアリーレン基の具体例としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、3, 5-ジ-tert-ブチル-1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基、1, 4-ジ-tert-ブチル-2, 3-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基等が挙げられる。

【0117】

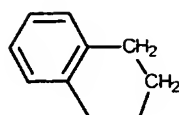
アルキレン-アリーレン基が有しているても良い置換基の好ましい例としては、上述のアルキレン基が有しているても良い置換基の好ましい例と同一の基が挙げられる。無置換又は置換のアルキレン-アリーレン基の具体例としては、下記式 (D-1) ~ (D-12) で表わされる構造の置換基が挙げられる。

【0118】

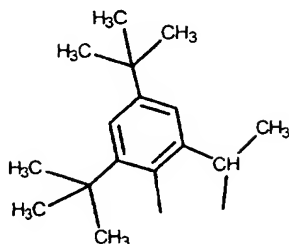
【化 9】



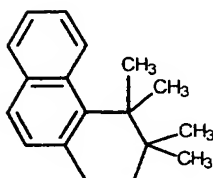
(D-1)



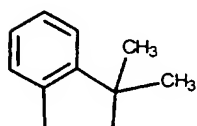
(D-2)



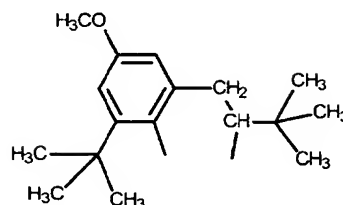
(D-3)



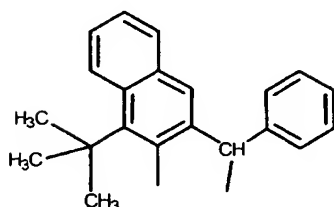
(D-4)



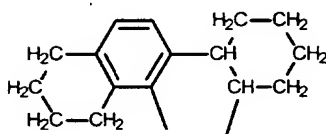
(D-5)



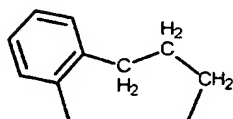
(D-6)



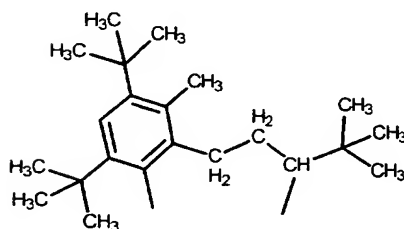
(D-7)



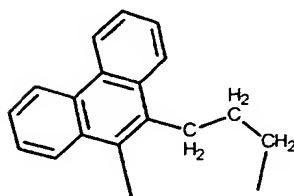
(D-8)



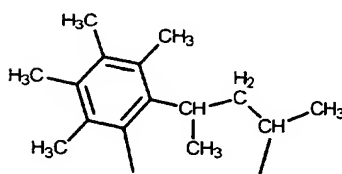
(D-9)



(D-10)



(D-11)



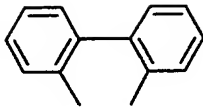
(D-12)

【 0 1 1 9 】

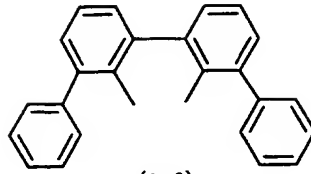
ジアリーレン基とは、二つのアリーレン基が直接、又は二価の有機基を介して連結された基のことであり、具体的には $-Ar^1-(Q^1)_n-Ar^2-$ で表わされる構造を有する基である。ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアリーレン基を表わす。 Q^1 は、二価の有機基を表わす。その具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、又は $-CR^{18}R^{19}-$ で表わされる基が挙げられる。ここで、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を表わす。 n は、0 又は 1 を表わす。 Ar^1 、 Ar^2 のアリーレン基、並びに、 R^{18} 、 R^{19} のアルキル基及びアリール基が、それぞれ有していても良い置換基の好ましい具体例としては、上述のアルキレン基が有していても良い置換基の好ましい例と同一の基が挙げられる。この様なジアリーレン基の具体例としては、下記式 (A-1) ~ (A-48) で表わされる構造の基が挙げられる。

【0120】

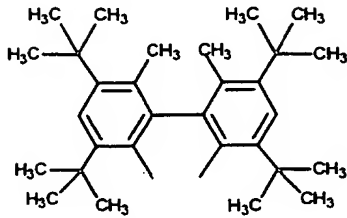
【化10】



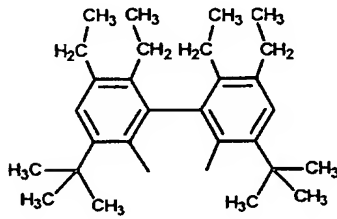
(A-1)



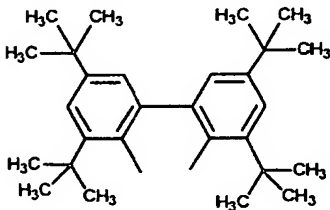
(A-2)



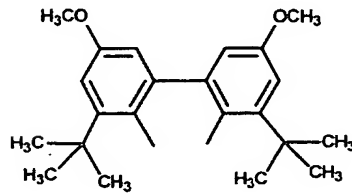
(A-3)



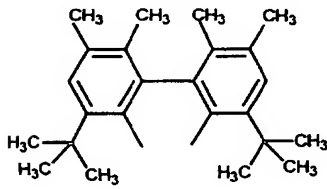
(A-4)



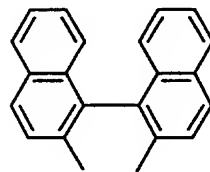
(A-5)



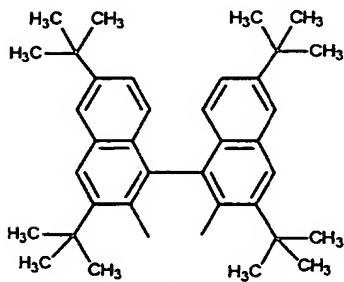
(A-6)



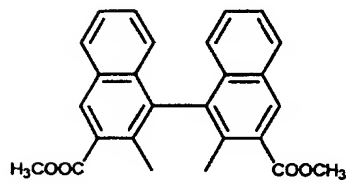
(A-7)



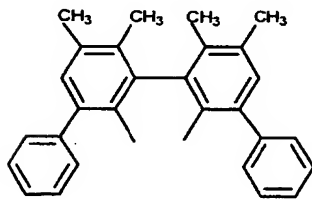
(A-8)



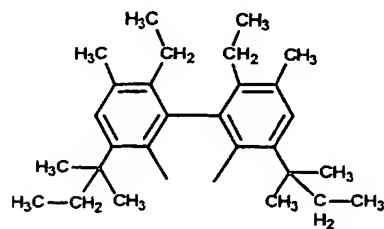
(A-9)



(A-10)



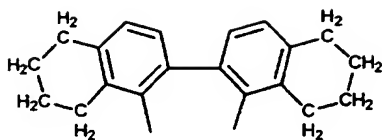
(A-11)



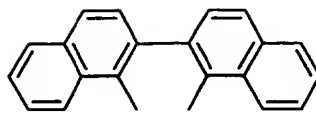
(A-12)

【0121】

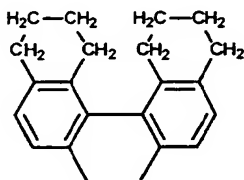
【化 11】



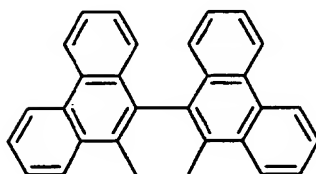
(A-13)



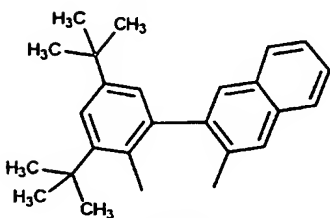
(A-14)



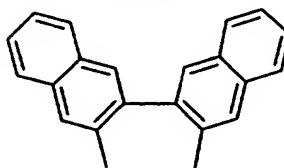
(A-15)



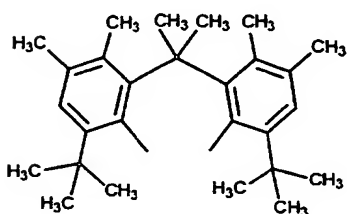
(A-16)



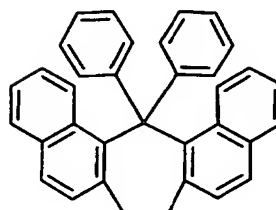
(A-17)



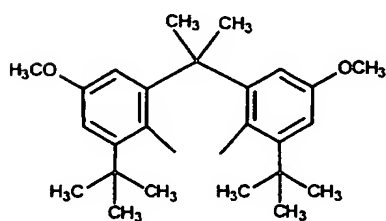
(A-18)



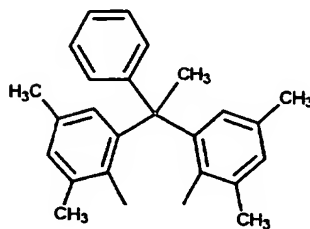
(A-19)



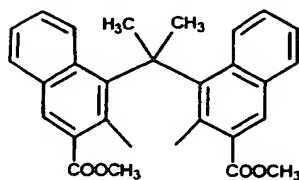
(A-20)



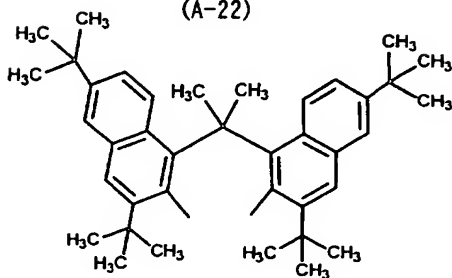
(A-21)



(A-22)



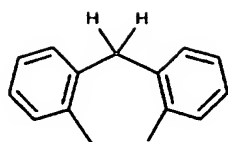
(A-23)



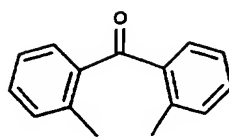
(A-24)

【0122】

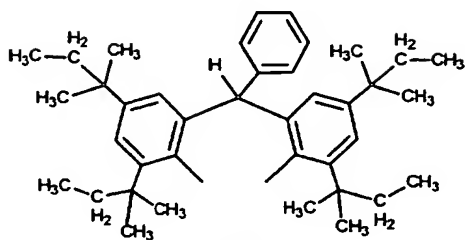
【化 12】



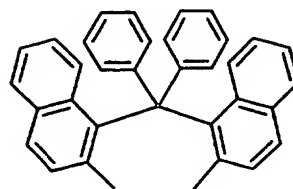
(A-25)



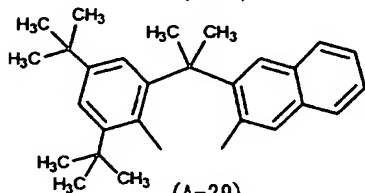
(A-26)



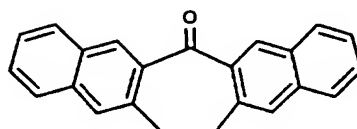
(A-27)



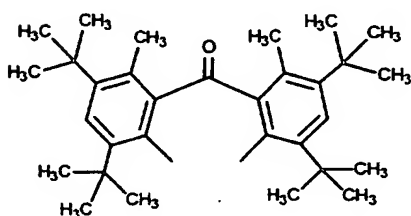
(A-28)



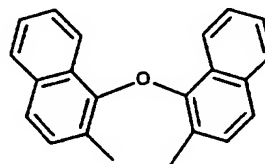
(A-29)



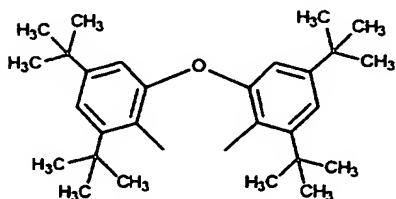
(A-30)



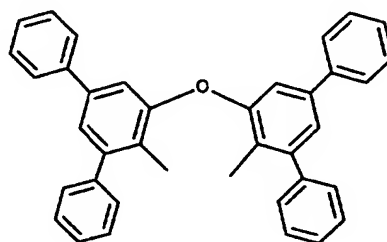
(A-31)



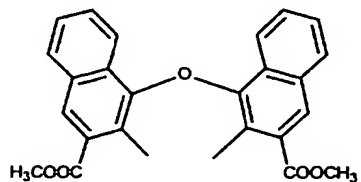
(A-32)



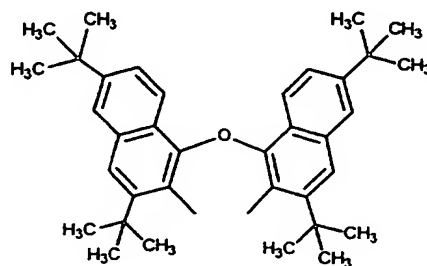
(A-33)



(A-34)



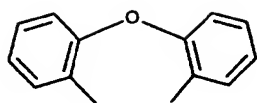
(A-35)



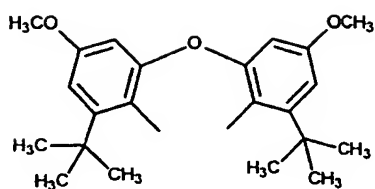
(A-36)

【 0 1 2 3 】

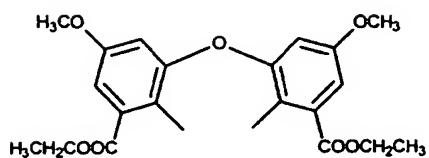
【化 13】



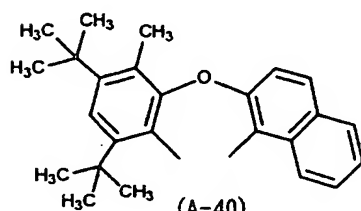
(A-37)



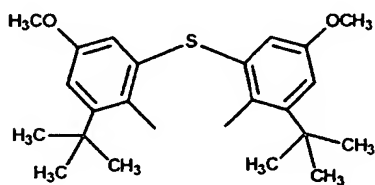
(A-38)



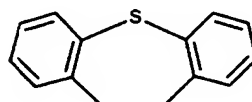
(A-39)



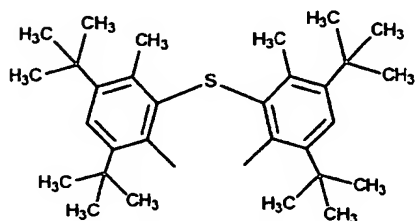
(A-40)



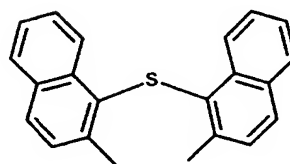
(A-41)



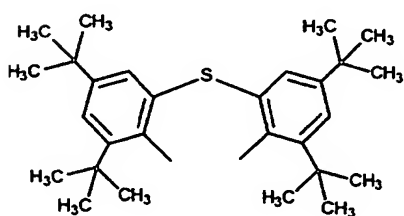
(A-42)



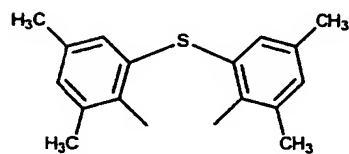
(A-43)



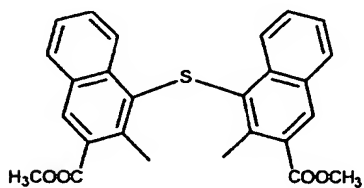
(A-44)



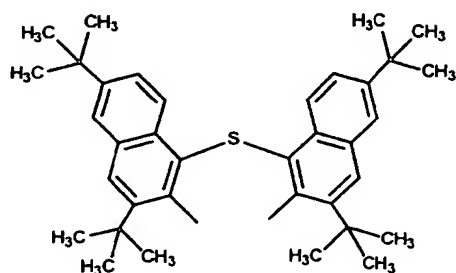
(A-45)



(A-46)



(A-47)



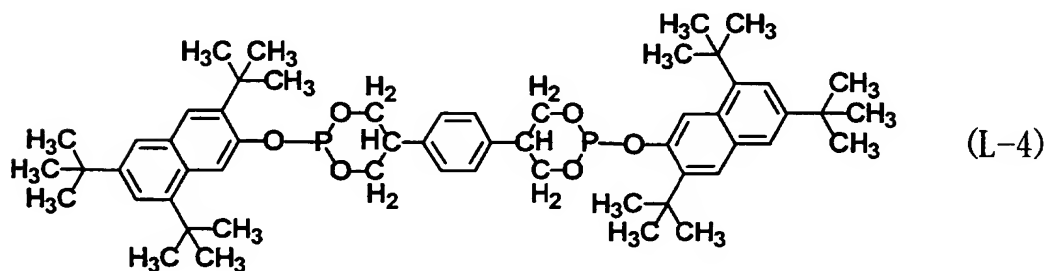
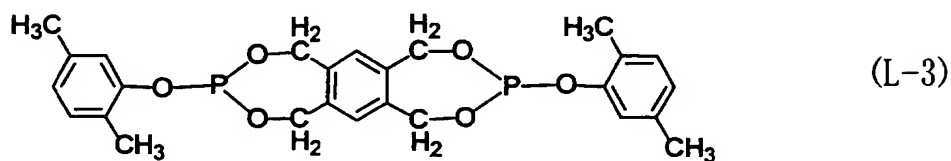
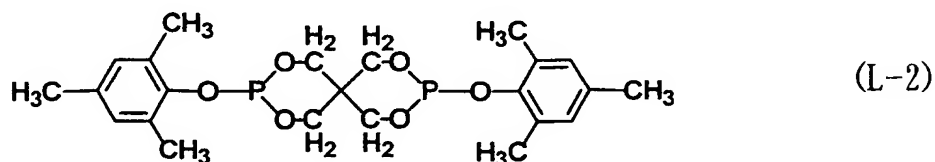
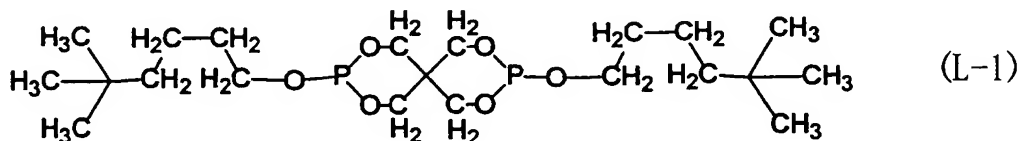
(A-48)

【 0 1 2 4 】

以上述べてきたように、一般式 (II) ~ (V) で示される二座配位ホスファイト化合物を構成する置換基の組合せにより、様々な構造の二座配位ホスファイトを用いることができるが、その中でも好ましい具体例として、下記の (L-1) ~ (L-56) 等のような二座配位ホスファイトを挙げることができる。

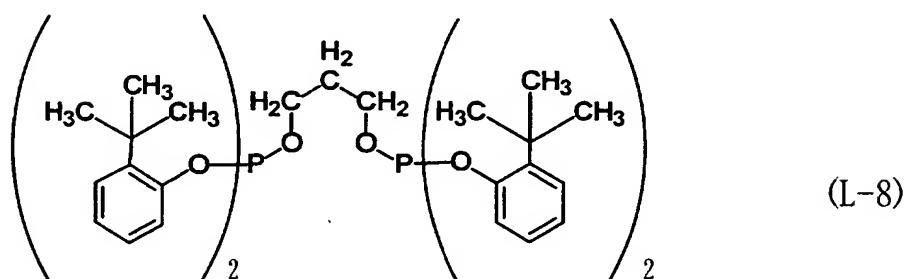
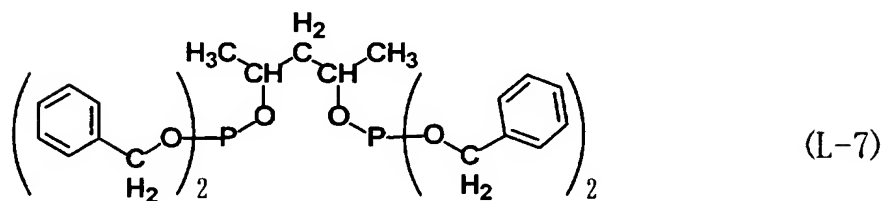
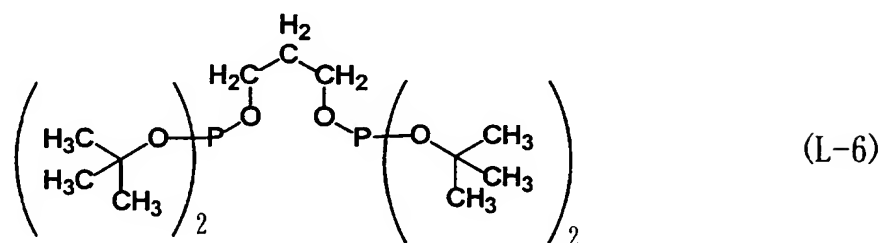
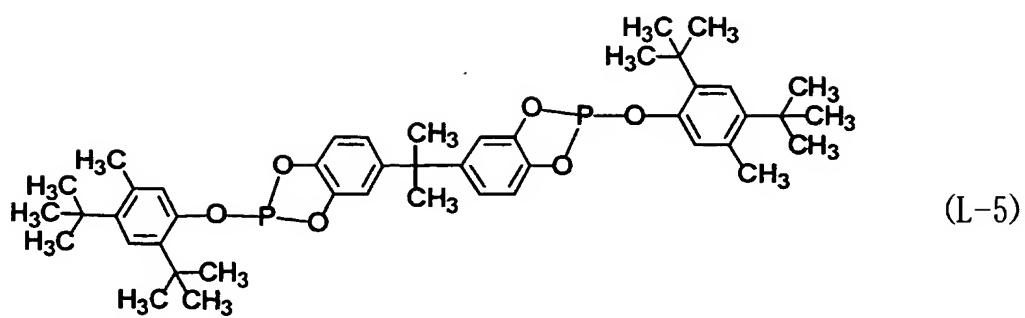
【0125】

【化14】



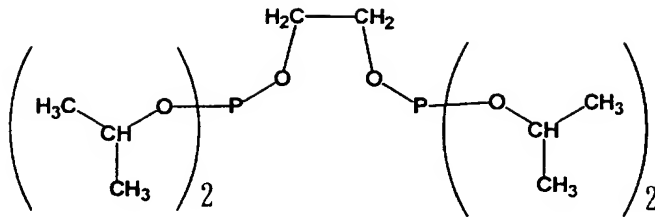
【0126】

【化 15】

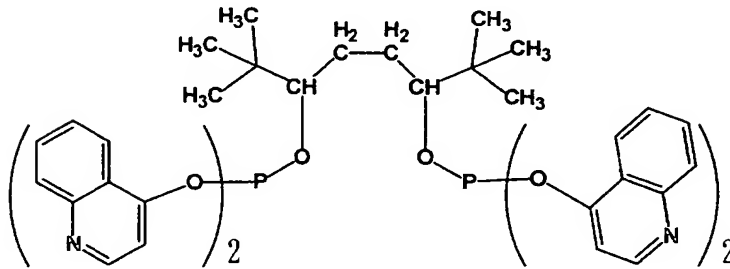


【0127】

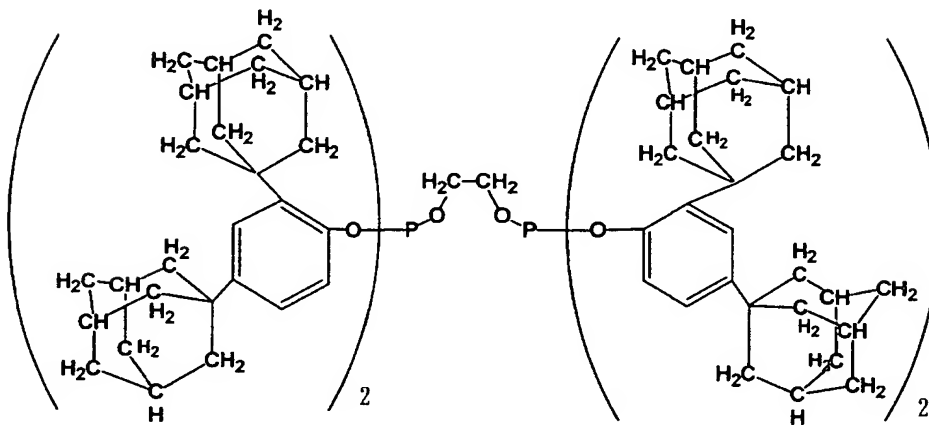
【化 16】



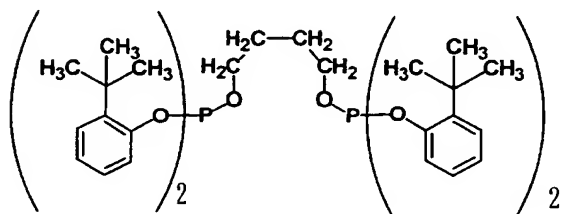
(L-9)



(L-10)



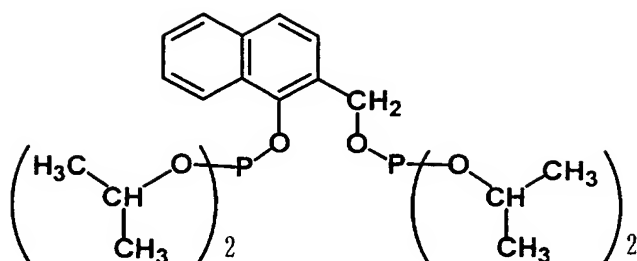
(L-11)



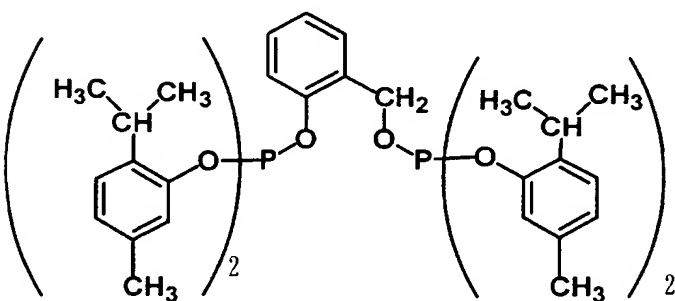
(L-12)

【 0 1 2 8 】

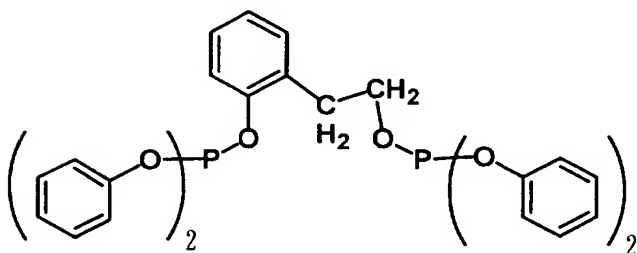
【化 17】



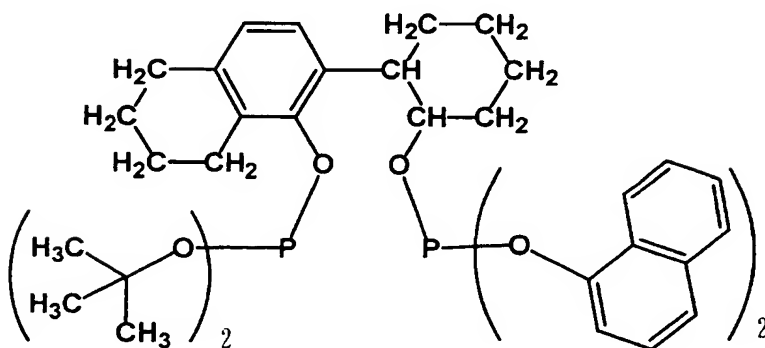
(L-13)



(L-14)



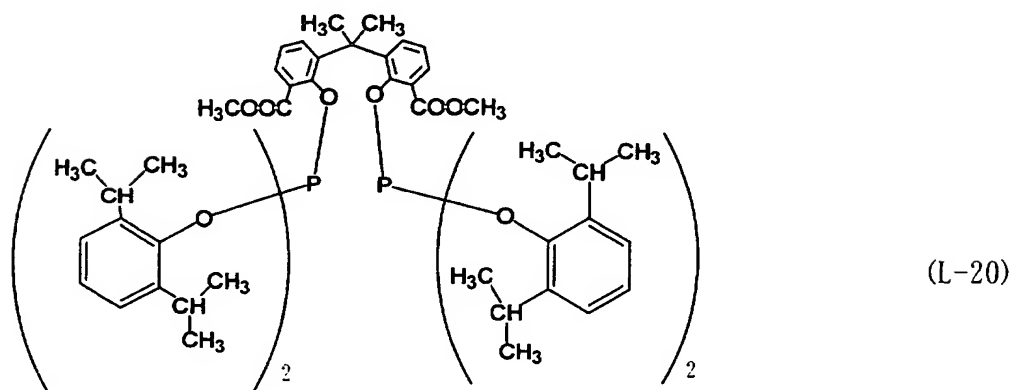
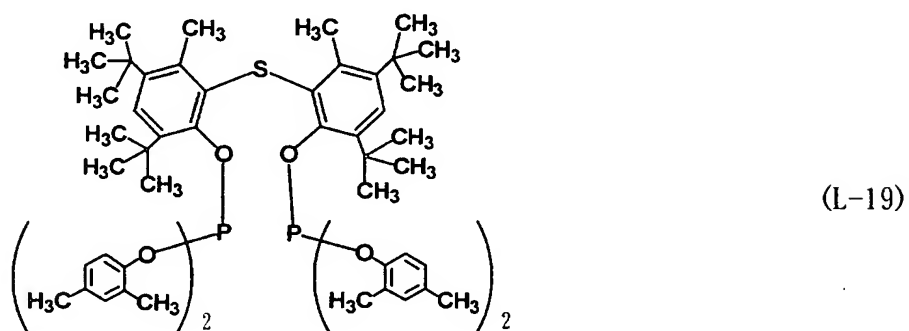
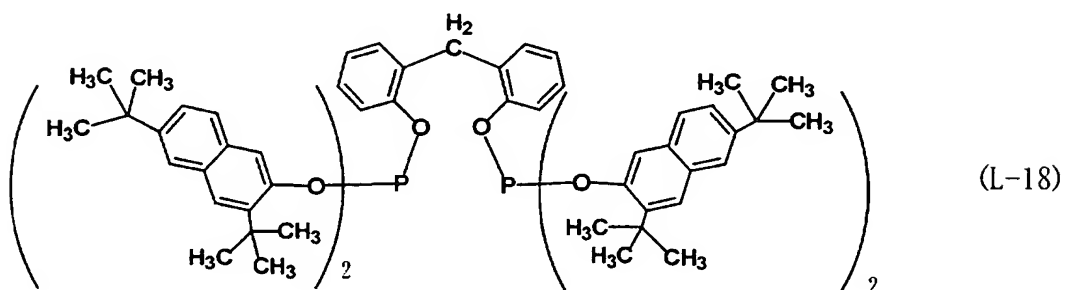
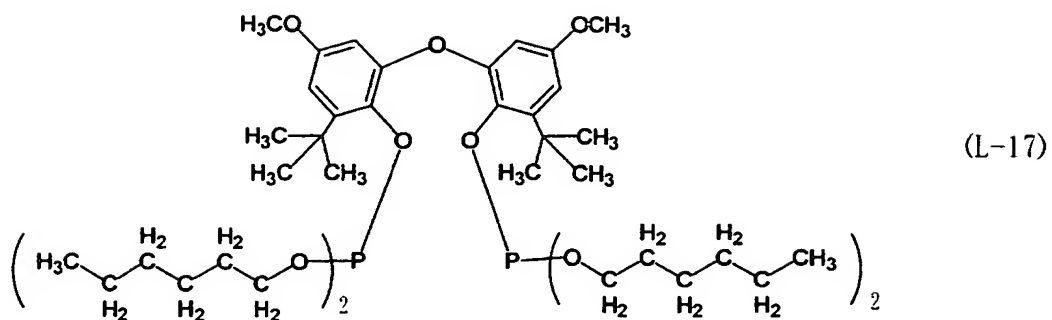
(L-15)



(L-16)

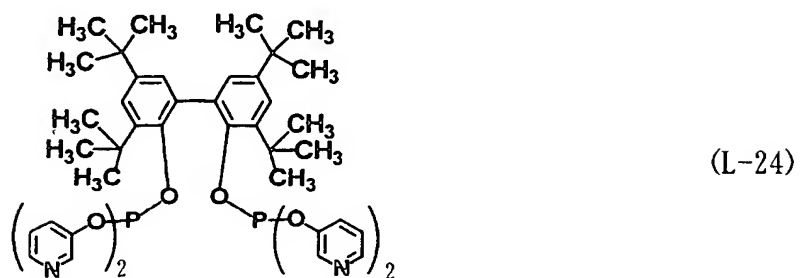
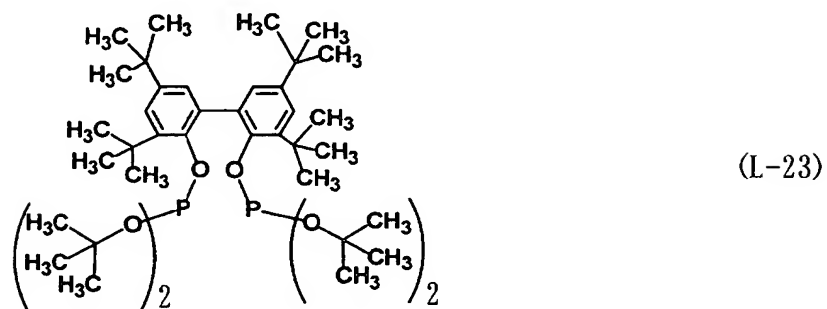
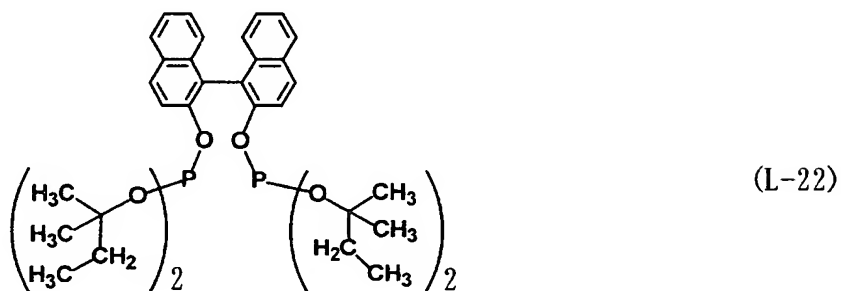
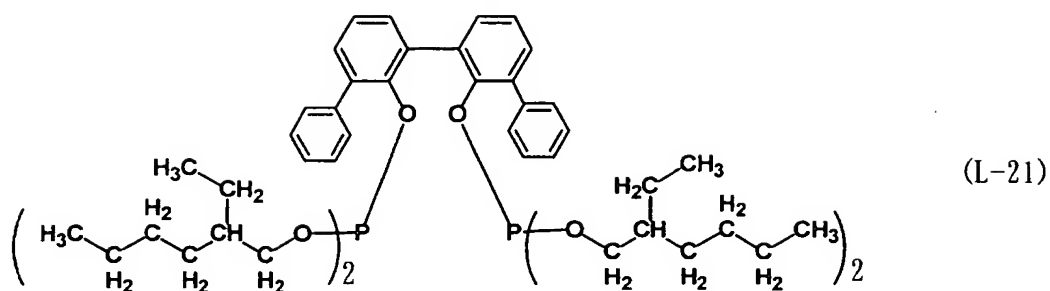
【 0 1 2 9 】

【化 18】



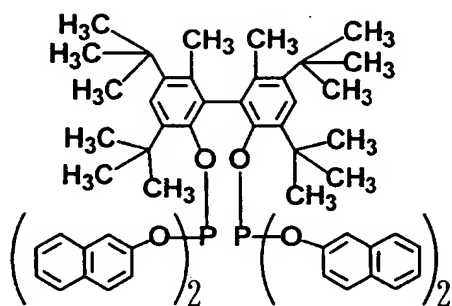
【0130】

【化 19】

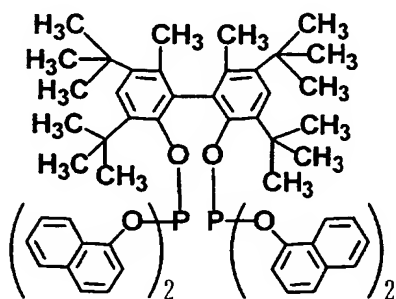


【0131】

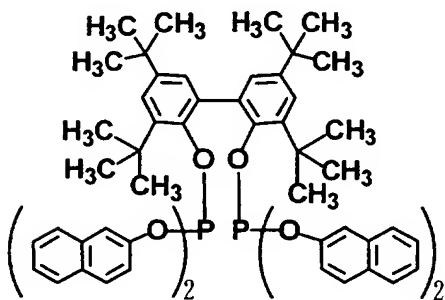
【化 20】



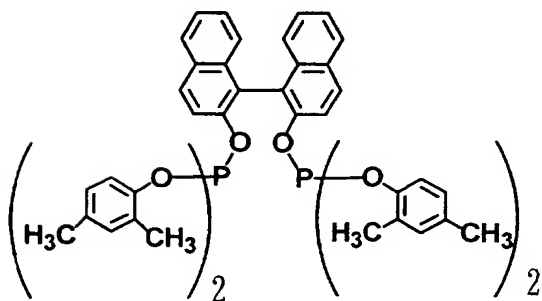
(L-25)



(L-26)



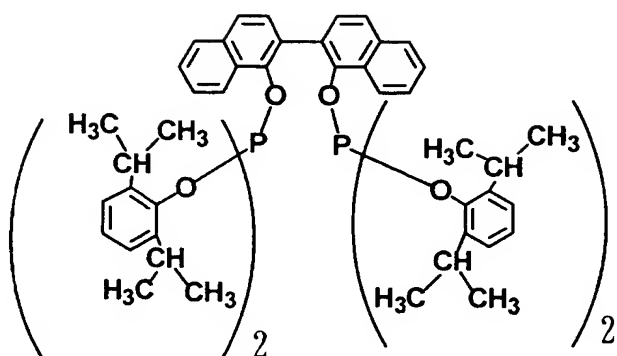
(L-27)



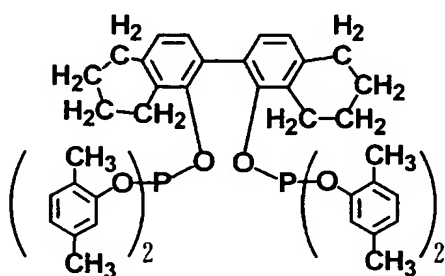
(L-28)

【0132】

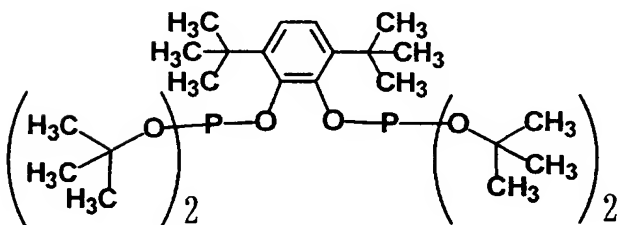
【化 21】



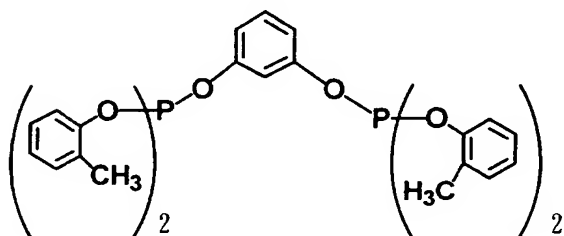
(L-29)



(L-30)



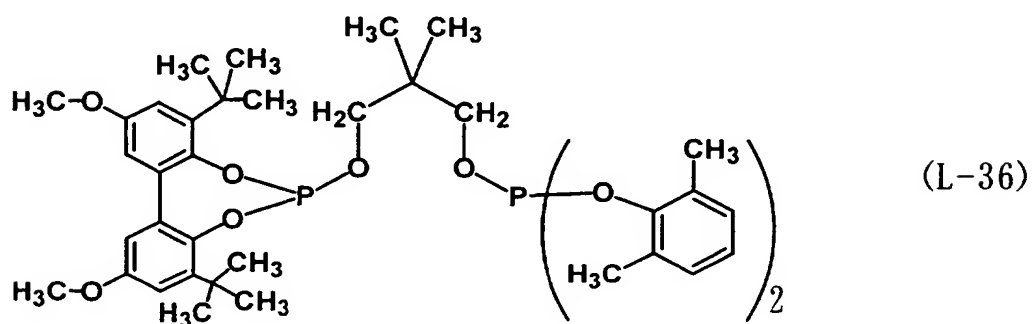
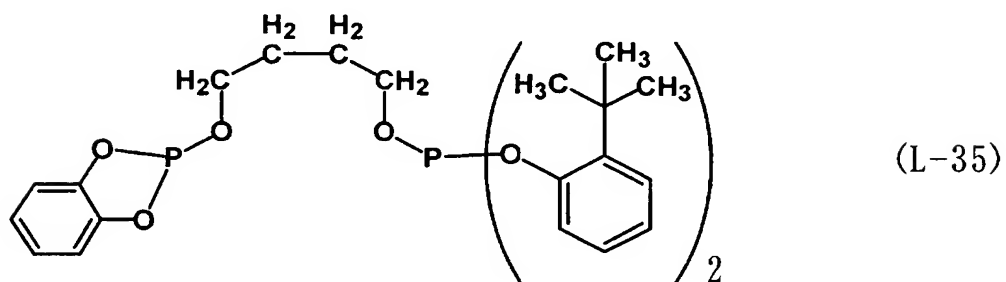
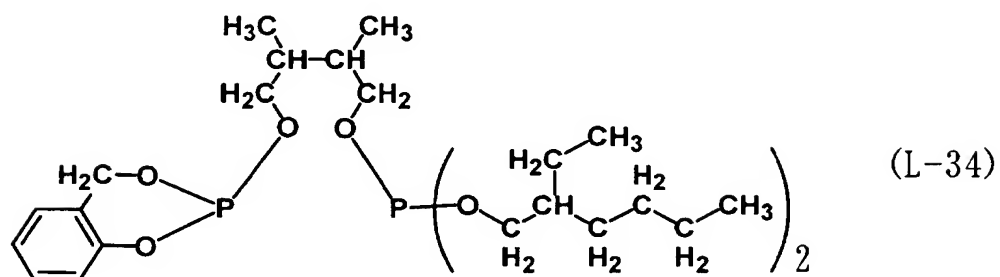
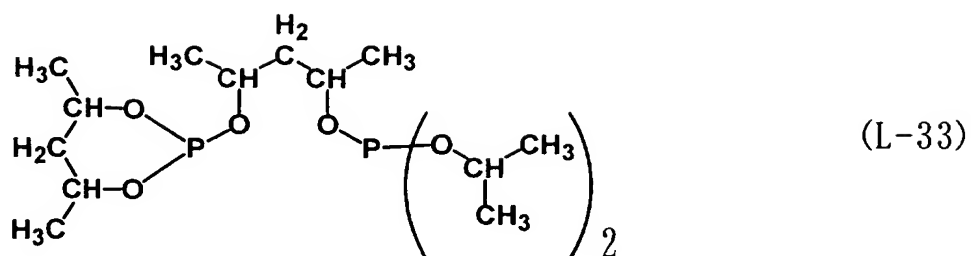
(L-31)



(L-32)

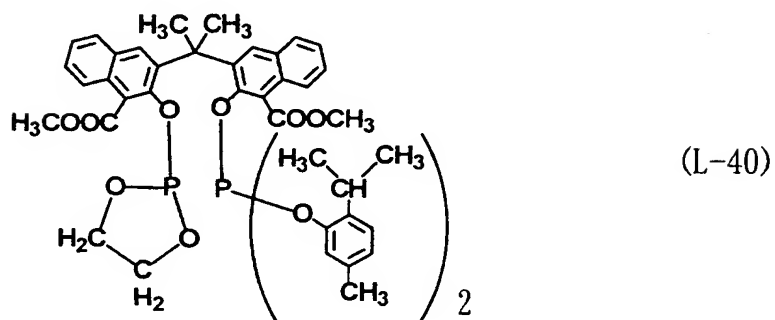
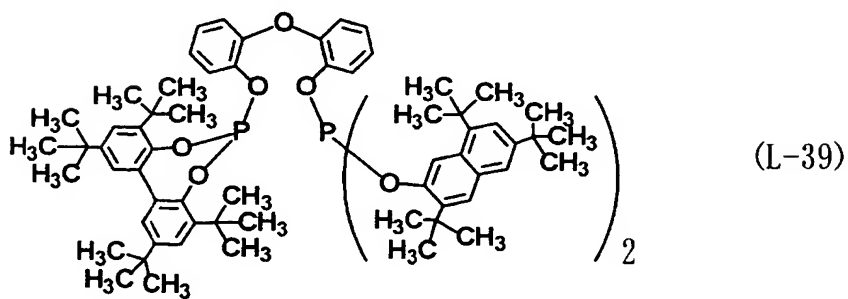
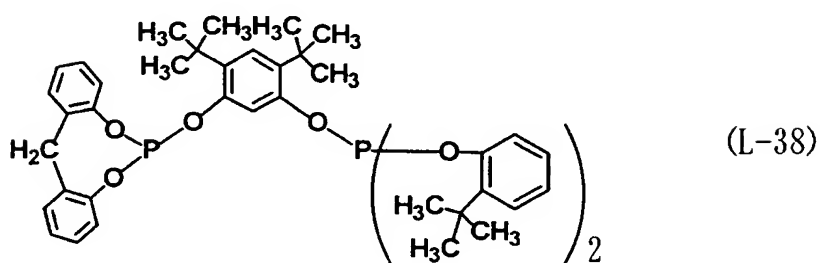
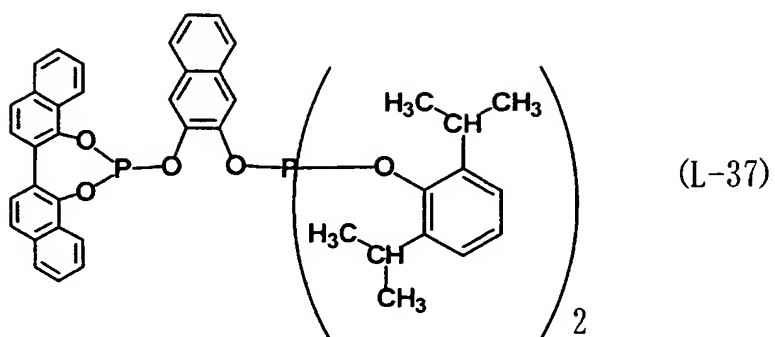
【0133】

【化 22】



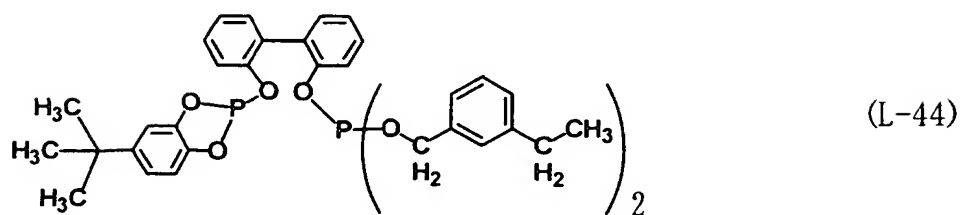
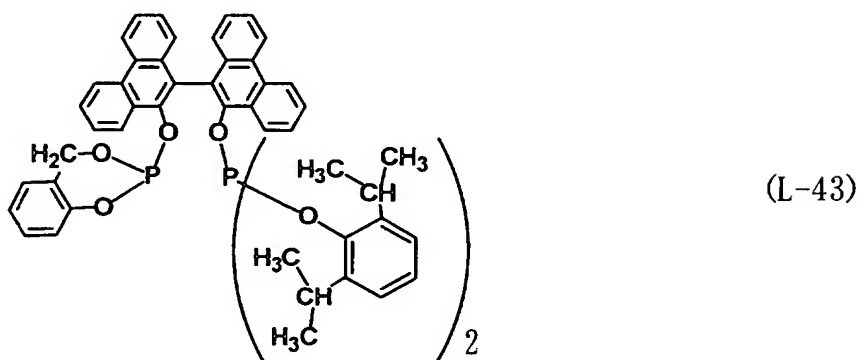
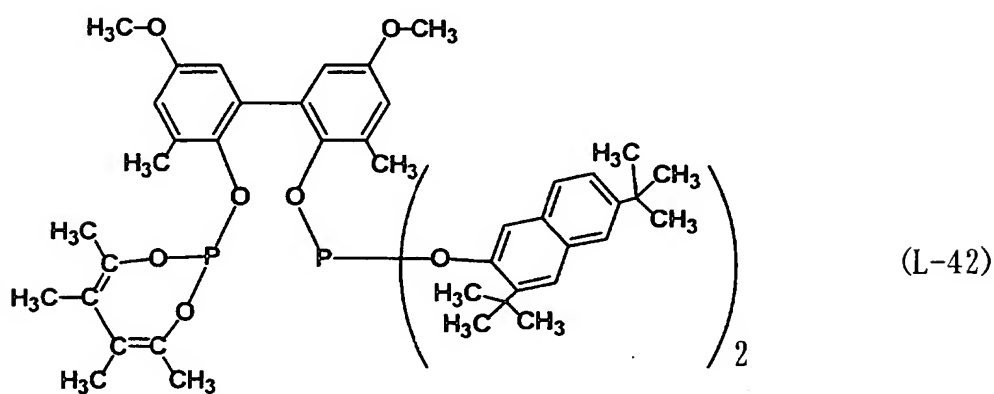
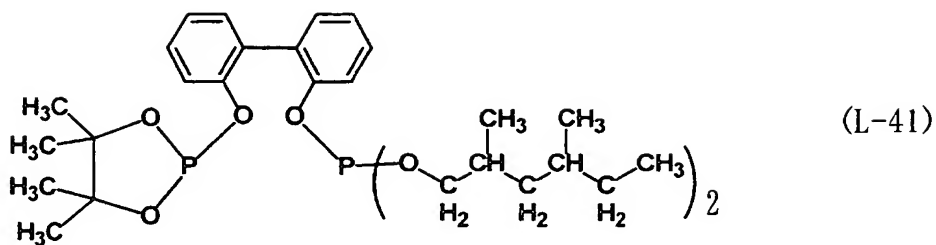
【0134】

【化 23】



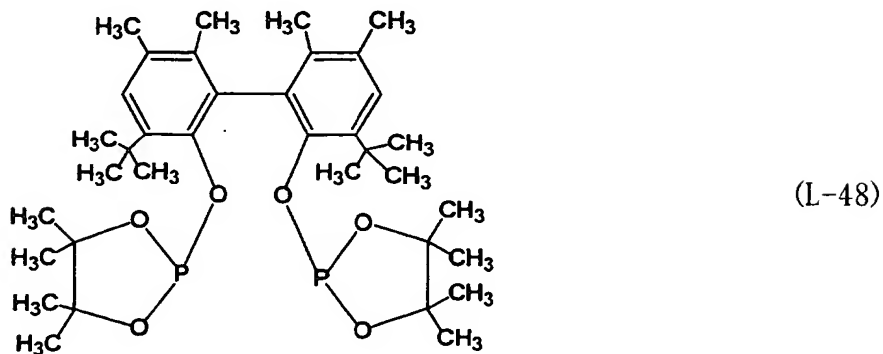
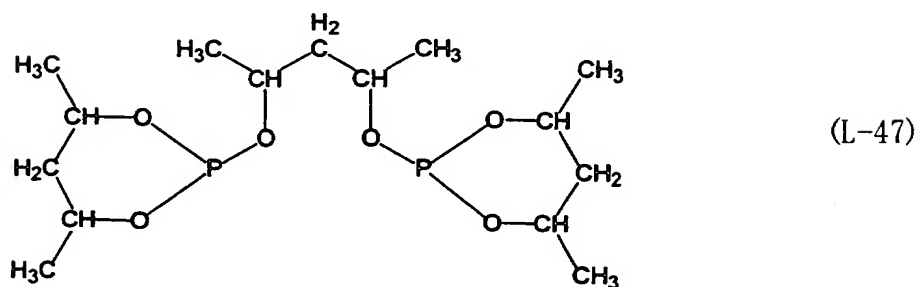
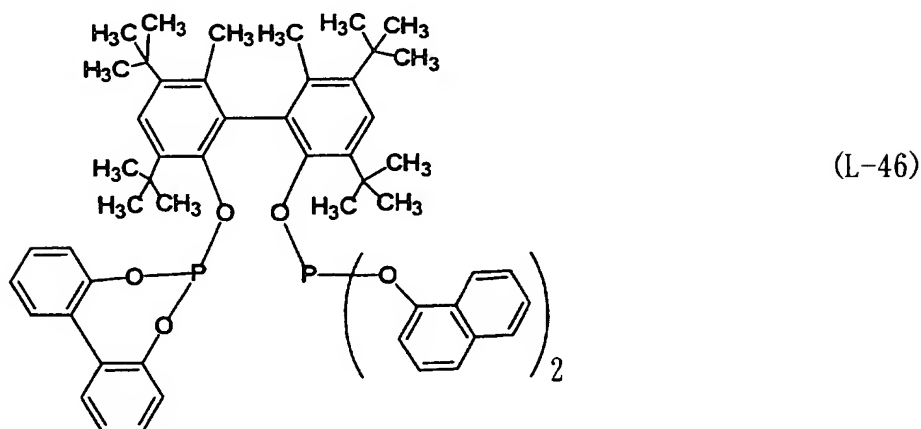
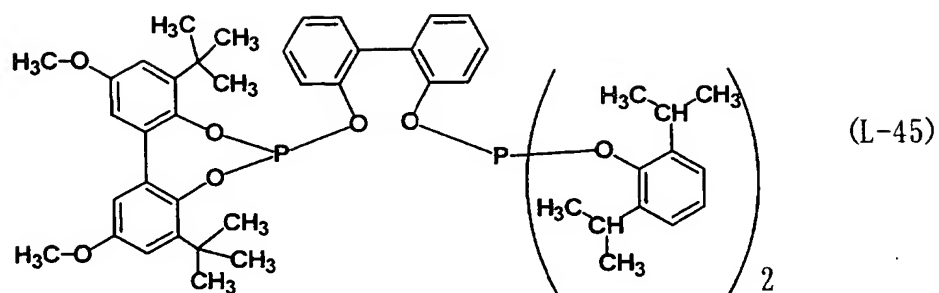
【0135】

【化 24】



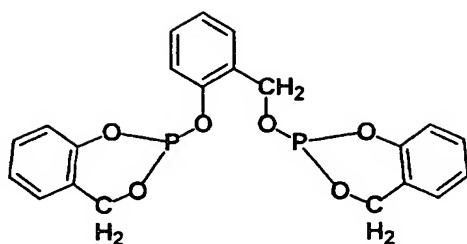
【0136】

【化 25】

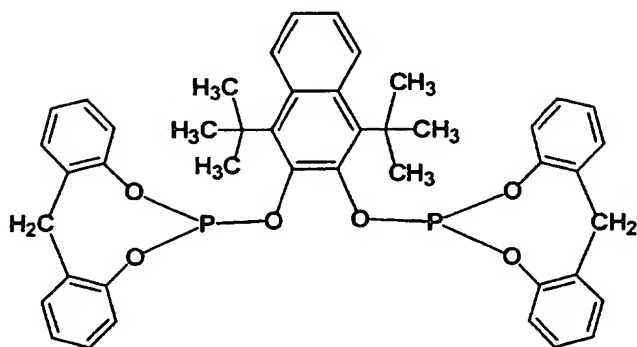


【0137】

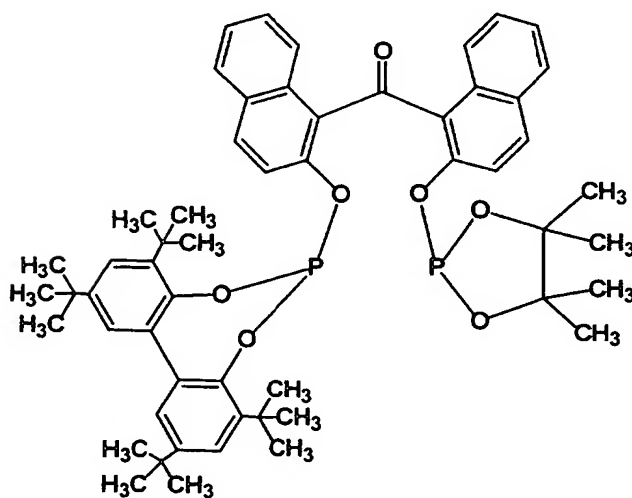
【化 26】



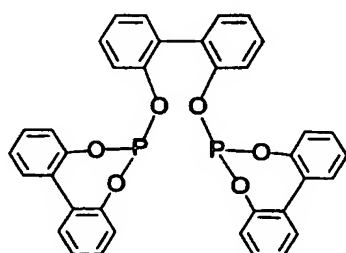
(L-49)



(L-50)



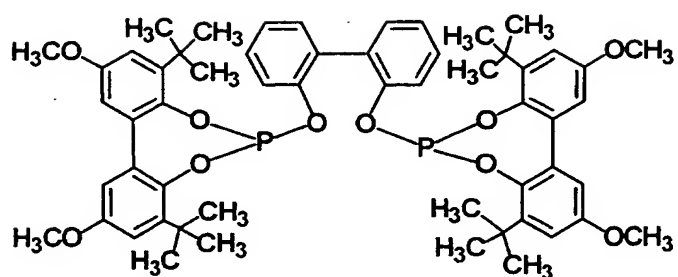
(L-51)



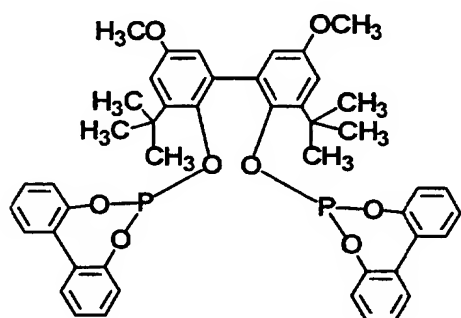
(L-52)

【0138】

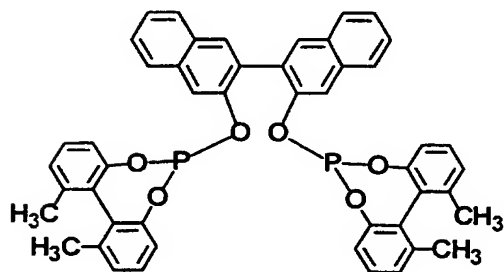
【化 27】



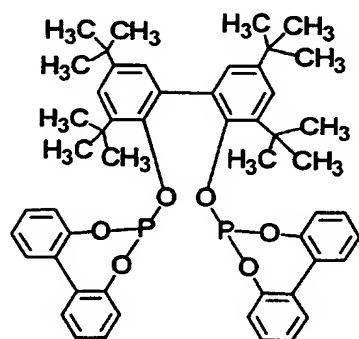
(L-53)



(L-54)



(L-55)



(L-56)

【0139】

上で例示してきた上記一般式 (I) ~ (V) で表される構造の二座配位ホスファイトの中でも、上記一般式 (III) ~ (V) の二座配位ホスファイトが好ましく、その具体例として、上記式 (L-6) ~ (L-56) の化合物が好ましい。更に、二座配位ホスファイトの安定性を向上させるためにも、 $R^{10} \sim R^{17}$ がそれぞれ独立に、無置換又は置換のアリール基であり、 $Z^1 \sim Z^3$ 及び $A^1 \sim A^3$ がそれぞれ独立に、無置換又は置換のジアリーレン基であることが好ましく、その具体例として、上記式 (L-24) ~ (L-30)、(L-45)、(L-46)、(L-52) ~ (L-56) の化合物が好ましい。それらの中でも最も好ましくは、上記一般式 (III) の二座配位ホスファイトであり、その具体例として、上記式 (L-24) ~ (L-30) の化合物が挙げられる。

【0140】

上述の単座配位又は二座配位のホスファイト化合物の使用量は、上記遷移金属化合物に対する比率（モル比）として、通常 0.1 以上、好ましくは 0.5 以上、特に好ましくは 1.0 以上、また、通常 10000 以下、好ましくは 500 以下、特に好ましくは 100 以下の範囲である。

【0141】

上記の遷移金属化合物とホスファイト化合物とは、それぞれ単独に反応系に添加してもよいし、或いは予め錯化した状態で使用してもよい。又は、上記ホスファイト化合物を何らかの不溶性樹脂担体等に結合させたものに、上記遷移金属化合物を担持させた、不溶性固体触媒の状態として反応に用いても良い。更に、1 種類のホスファイト化合物のみを使用して反応を行なっても、2 種類以上のホスファイト化合物を任意の組み合わせで同時に用いて反応を行なっても良い。2 種類以上を使用する場合には、単座配位ホスファイト化合物及び二座配位のホスファイト化合物の何れか一方のみから 2 種以上を選択しても良く、単座配位ホスファイト化合物及び二座配位のホスファイト化合物の双方からそれぞれ 1 種若しくは 2 種以上を選択してそれらを組み合わせ用いても良い。

【0142】

以上説明した遷移金属化合物及び単座配位又は二座配位ホスファイト化合物からなる触媒を用いて、上述のアンモニウム化合物の存在下、アリル原料化合物と

求核剤とを反応させることにより、新たなアリル化合物を効率よく製造することができる。

【0143】

本発明の製造方法を実施するに当たって、通常は液相中で反応を行なう。反応は溶媒の存在下或いは非存在下の何れでも実施し得る。溶媒を使用する場合、上述のアモニウム化合物と触媒及び原料化合物とを溶解するものであって、触媒活性に悪影響を及ぼさないものであれば、任意の溶媒を使用可能であり、その種類には特に限定はない。好ましい溶媒の具体例を列挙すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸類、メタノール、*n*-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、ジグリム、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジアリルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル類、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、ジ(*n*-オクチル)フタレート等のエステル類、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、アリル化反応系内で副生物として生成する高沸物、原料であるアリル化合物、生成物であるアリル化合物、原料アリル化合物の脱離基に由来する化合物等が挙げられる。これらの溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、原料であるアリル化合物の合計量に対して、通常0.1重量倍以上、好ましくは0.2重量倍以上、また、通常20重量倍以下、好ましくは10重量倍以下である。

【0144】

実際に反応を行なうに当たっては、様々な反応方式を用いることができる。例えば、攪拌型の完全混合反応器、プラグフロー型の反応器、固定床型の反応器、懸濁床型の反応器等を用いて、連続方式、半連続方式又は回分方式のいずれでも行なうことができる。

【0145】

それぞれについて実際に反応を行なう時には、反応基質や生成物により適宜条件を検討すれば良いが、例えば攪拌型の完全混合反応器の場合には、アリル原料

化合物と求核剤並びに場合によっては溶媒を加えた混合液に、別途、触媒調製槽で調製した触媒液を加えたものを、反応器に連続的又は半連続的に導入し、ある反応温度下で攪拌しながら滞留させることで求核剤のアリル化反応を進行させ、一部の反応液を連続的又は半連続的に反応器から抜き出しながら反応を実施することができる。また、プラグフロー型の反応器の場合には、上記の原料ならびに触媒を含む反応液を、ある反応温度に保った管状の反応器に流通させながら反応を進行させることができる。この場合、原料の高転化率の実現に適した方式である。更に、触媒を担持した不溶性の固体触媒を用いる場合には、触媒が充填された反応器に原料を含む溶液を通過させながら反応を行なうような固定床反応方式を採用したり、粒子状の不溶性触媒と原料を含む溶液とを反応器内で攪拌混合させ、懸濁状態に保って反応を行なうような懸濁床反応方式を採用したりすることもできる。何れの場合も、上述のアンモニウム化合物が反応時に反応系中に存在しているようにすれば良い。

【0146】

反応温度は、触媒反応が進行する温度であれば特に限定されないが、パラジウム等の貴金属化合物を触媒として使用する場合は、高温になり過ぎるとメタル化が起り有効な触媒濃度が低減する危険性がある。また、高温ではホスファイト化合物の分解も懸念されることから、通常0℃以上、好ましくは20℃以上、更に好ましくは50℃以上、また、通常180℃以下、好ましくは160℃以下、更に好ましくは150℃以下が推奨される。

【0147】

反応器内の雰囲気としては、溶媒、原料化合物、反応生成物、反応副生物、触媒分解物等に由来する蒸気以外は、アルゴンや窒素等の反応系に不活性なガスで満たされていることが望ましい。特に注意を払うべき点として、空気の漏れ込み等による酸素の混入は、触媒の劣化、特にホスファイト化合物の酸化消失の原因となることから、その量を極力低減させることが望ましい。

【0148】

反応器内の溶液の滞留時間、すなわち反応時間は、目指すべき原料の転化率の値によって左右されるが、一定の触媒濃度の下では、高転化率を求めるほど反応

時間を長する必要がある。一方で、高転化率のまま反応時間を短くしたければ、用いる触媒濃度を高めたり、触媒量を多くしたり、反応温度を高温にしたりすることによって触媒活性を上げる必要がある。しかしながら、触媒の熱履歴による劣化や副反応を抑制するためにも、必要以上に長い反応時間や高温での反応を採用することは避けた方が望ましい。

【0149】

また、反応により得られたアリル化合物と触媒の分離には、慣用の液体触媒再循環プロセスで用いられるあらゆる分離操作を採用することができる。分離操作の具体例としては、単蒸留、減圧蒸留、薄膜蒸留、水蒸気蒸留等の蒸留操作のほか、気液分離、蒸発（エバポレーション）、ガストリップング、ガス吸収及び抽出等の分離操作が挙げられる。各成分の分離操作を各々独立の工程で行なってもよく、2以上の成分の分離を単一の工程で同時に行なってもよい。一部のアリル原料化合物や求核剤が未反応で残っている場合には、同様の分離方法で回収し、再び反応器にリサイクルするとより経済的である。更に分離された触媒もそのまま反応器にリサイクル若しくは回収して再活性化後再利用の方が経済的で望ましい。

【0150】

本発明では、触媒及びアンモニウム化合物の存在下、上で示してきた様々なアリル原料化合物と求核剤とを反応させることにより、数多くのアリル化合物を製造することが可能であるが、中でも好適な反応例について以下に記載する。

【0151】

好ましい反応例としては、アリル原料化合物として上記一般式（b）で表される構造の化合物（3，4-二置換ブテン-1）を用い、且つ、求核剤として酢酸（ CH_3COOH ）若しくはその脱プロトン体（ CH_3COO^- ）、又は、水（ H_2O ）若しくはその脱プロトン体（ HO^- ）を用いることによって、上記一般式（c）で表される構造の化合物（1，4-二置換ブテン-2）を良好に製造する反応、及び、アリル原料化合物として上記一般式（c）の1，4-二置換ブテン-2を用い、且つ、求核剤として酢酸（ CH_3COOH ）若しくはその脱プロトン体（ CH_3COO^- ）、又は、水（ H_2O ）若しくはその脱プロトン体（ HO^- ）を

用いることによって、上記一般式 (b) の 3, 4-二置換ブテン-1 を良好に製造する反応を挙げることができる。

【0152】

中でも特に好ましい反応例は、アリル原料化合物として 3, 4-ジアセトキシブテン-1 を用い、且つ、求核剤として酢酸 (CH_3COOH) 又はその脱プロトン体 (CH_3COO^-) を用いた 1, 4-ジアセトキシブテン-2 の製造、及び、アリル原料化合物として 1, 4-ジアセトキシブテン-2 を用い、且つ、求核剤として酢酸 (CH_3COOH) 又はその脱プロトン体 (CH_3COO^-) を用いた 3, 4-ジアセトキシブテン-1 の製造である。

【0153】

これらの反応では、脱離基が酢酸の脱プロトン体 (CH_3COO^-) であり、求核剤も酢酸の脱プロトン体 (CH_3COO^-) であるため、脱離基が脱離した炭素とは違う末端アリル炭素を求核剤が攻撃した場合には、結果的に異性化反応が進行したこととなる。求核剤の攻撃が、脱離基が脱離した炭素に起こった場合には元のアリル原料化合物となるため、この手の反応は平衡反応であり、その平衡組成は温度と圧力が一定の場合には両化合物の自由エネルギー差によって決定される。因みに 120℃での平衡組成は、1, 4-ジアセトキシブテン-2 が約 63%、3, 4-ジアセトキシブテン-1 が約 37% である。

【0154】

上記の好ましい反応を実施するのに特に適した触媒は、パラジウム化合物及び上記一般式 (III) ~ (V) で示される二座配位ホスファイト化合物の組み合わせからなる触媒で、特に上記一般式 (III) で示される二座配位ホスファイト化合物との組合せが触媒安定性の点からも好ましい。その触媒系に更に本発明の上記式 (1) で表されるアンモニウム化合物が存在することによって反応性が数倍に高められる。更に、上記異性化反応においては、酢酸が共存することによって反応が促進される。そのため、反応溶媒として酢酸を採用することが好ましい実施形態と言える。酢酸の存在量は、触媒活性、触媒の安定性及び経済性の観点から、酢酸/アリル原料化合物の重量比で、通常 1/1000 以上、好ましくは 1/100 以上、更に好ましくは 1/10 以上、また、通常 5/1 以下、好ましく

は 4 / 1 以下、更に好ましくは 2 / 1 以下の範囲内である。

【0155】

本発明は、ブタジエンを、酢酸及び酸素の存在下に触媒によってジアセトキシ化反応させて得られた目的物の 1, 4-ジアセトキシブテン-2 と副生成物の 3, 4-ジアセトキシブテン-1 を含む反応生成物から、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンを主成分とする反応液を分離して、続いて本発明の方法により異性化することで 1, 4-ジアセトキシブテン-2 を得るプロセスに採用する場合に特に有効である。かかる異性化反応によって収率が高められた 1, 4-ジアセトキシブテン-2 は、その後、水添反応、加水分解反応を経て、ポリエステルやポリウレタン原料となる 1, 4-ブタンジオールや、溶剤又は PTMG (ポリテトラメチレンエーテルグリコール) ポリマー用の原料となるテトラヒドロフランを製造するための重要な中間体である。

【0156】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0157】

<実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3>

パラジウム-二座配位ホスファイト (L-26) 触媒の存在下、アリル原料化合物として 3, 4-ジアセトキシブテン-1 (以下 34DABE と略す) を用い、求核剤として酢酸アニオンを用いたアリル化反応 (異性化反応) を行なうことで 1, 4-ジアセトキシブテン-2 (以下 14DABE と略す) を製造する反応に本発明を適用した。

【0158】

遷移金属化合物としてパラジウム含有量 21.5 重量%のトリスジベンジリデンアセトンジパラジウム 0.0087 g (0.0176 mmol) を、二座配位ホスファイト化合物として上記式 (L-26) の化合物 0.0753 g (0.0703 mmol) をともにシュレンクに入れ、アルゴン置換後、0.7 ml の 34DABE 及び 1.4 ml のトルエンを加えて 110℃ で 10 分間加熱し、パラ

ジウム濃度 8.37 mmol/l の触媒液を調製した。続いて、反応を行なうために別途用意したシュレンクをアルゴン置換し、 3 ml の 34 D A B E 及び 3 ml の酢酸を加えた。そこに上記の触媒液をマイクロシリンジで $12.5 \mu\text{l}$ 加え、 120°C で加熱することで反応を行なった（比較例 1：アンモニウム化合物非存在系反応）。反応速度の評価は、反応前後の溶液組成をガスクロマトグラフィーで分析することによって 34 D A B E の残存率及び 14 D A B E の生成率を算出し、その値を下記の計算式に当てはめて平衡反応における反応速度定数を計算し、比較することで行なった。

【0159】

見かけ上、34 D A B E から 14 D A B E が生成していく平衡反応における反応速度定数を $k(34\text{D} \rightarrow 14\text{D})$ とすると、 $k(34\text{D} \rightarrow 14\text{D})$ は以下の計算式により算出される。ただし、 $[14\text{D}]_e$ は平衡時の 14 D A B E の平衡濃度（ 120°C 反応では 63%）であり、 $[34\text{D}]_0$ は反応初期の 34 D A B E 濃度（本反応条件では 100%）であり、 $[14\text{D}]_t$ は反応時間 t 時間後における 14 D A B E の生成濃度であり、 t は反応時間（単位：時間）である。

【0160】

$$k(34\text{D} \rightarrow 14\text{D}) = ([14\text{D}]_e / [34\text{D}]_0 * \ln([14\text{D}]_e / ([14\text{D}]_e - [14\text{D}]_t))) / t$$

【0161】

また、上記反応において、下記表 1 記載の種々のアミン類又はピリジン類を Pd に対して 200 当量加え、求核剤の酢酸との酸塩基反応により表 1 記載の対応するアンモニウム化合物を調製し、反応系中に存在させたこと以外は、同様の条件で反応を行ない、同様に分析した（実施例 1～4：アンモニウム化合物存在系）。

【0162】

また、上記反応において、Pd に対して 200 当量のアルカリ金属塩の存在下で、同様に反応を行ない、同様に分析した（比較例 2 及び 3：アルカリ金属カチオン存在系）。

【0163】

実施例 1～4 及び比較例 1～3 の結果を以下の表 1 に記す。

【表 1】

	添加した アミン類又は ピリジン類	アンモニウム 化合物	アルカリ 金属塩	反応速度 定数 (h^{-1})	比活性
比較例 1	—	—	—	0.30	1.00
実施例 1	4-メトキシ ピリジン	$[H-Py-OMe]^+ [OAc]^-$	—	0.88	2.93
実施例 2	DBU	$[DBU-H]^+ [OAc]^-$	—	0.98	3.27
実施例 3	トリ-n- ブチルアミン	$[H-NBu_3]^+ [OAc]^-$	—	0.90	3.00
実施例 4	TEEDA	$[Et_2HNCH_2CH_2NH Et_2]^{2+} 2 [OAc]^-$	—	0.69	2.30
比較例 2	—	—	Na OAc	0.52	1.71
比較例 3	—	—	Cs OAc	0.67	2.20

注) DBU: 1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7

TEEDA: N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン

Py-OMe: 4-メトキシピリジン

NBu₃: トリ-n-ブチルアミン

Et: エチル基

【0164】

上の結果より明らかなように、カウンターカチオンとしてアンモニウム化合物が存在した系は非存在系と比較して 2.3～3.3 倍に活性が向上していることが分かる。また、その活性向上率は、従来のアルカリ金属塩を用いた系よりも大きいことが分かる。

【0165】

<実施例 5～7 及び比較例 4～6>

実施例 2 における触媒の配位子を上記式 (L-26) の化合物からそれぞれ上記式 (L-25)、(L-27)、(L-54) の化合物に変更して、同様に 200 当量の DBU を加え、反応系内でアンモニウム化合物を調製した系で反応を実施した (実施例 5～7)。また、比較例として、実施例 5～7 の条件において、アンモニウム化合物が存在しない系でも同様に反応を行なった (比較例 4～6)

)。

【0166】

実施例 5～7 及び比較例 4～6 の結果を以下の表 2 に記す。

【表 2】

	配位子	アンモニウム 化合物	反応速度定数 (h^{-1})	比活性
比較例 4	(L-25)	—	0.34	1.00
実施例 5	(L-25)	[DBU-H] ⁺ [OAc] ⁻	0.95	2.77
比較例 5	(L-27)	—	0.40	1.00
実施例 6	(L-27)	[DBU-H] ⁺ [OAc] ⁻	0.80	2.00
比較例 6	(L-54)	—	0.45	1.00
実施例 7	(L-54)	[DBU-H] ⁺ [OAc] ⁻	1.15	2.55

【0167】

上の結果から明らかなように、他の二座配位ホスファイト配位子を用いた系においても、アンモニウム化合物の存在によって同様に活性が 2.0～2.8 倍に向上していることが分かる。

【0168】

<実施例 8>

実施例 5 と同様に、パラジウム-二座配位ホスファイト (L-26) 触媒系の下、DBU 又は トリ-*n*-ブチルアミンを加え、反応系内でそれぞれ対応するアンモニウム化合物を調製した系で 3,4-DABE の異性化反応を別々に行なった。それぞれ対応するアンモニウム化合物の存在量をパラジウムに対して 100、50、20、5、0 当量と変化させて活性の比較を行なった。横軸にパラジウムに対するアンモニウム化合物の存在量を、縦軸に反応速度定数を取った時の相関を表わすグラフを図 1 に示す。

【0169】

図 1 から明らかなように、パラジウムに対して 20 当量のアンモニウム化合物の存在によって、活性は約 2 倍にまで高められ、約 50 当量の存在ではほぼ活性向

上率は頭打ち状態となっていることが分かる。

【0170】

<実施例 9 及び比較例 7>

パラジウム-二座配位ホスファイト (L-26) 触媒の存在下、アリル原料化合物としてアリルメチル炭酸エステルを用い、求核剤としてフェノキシドを用いたアリル化反応を行なうことでアリルフェニルエーテルを製造する反応に本発明を適用した。

【0171】

遷移金属化合物としてパラジウム含有量 21.5 重量%のトリスジベンジリデンアセトンジパラジウム 0.0149 g (0.0301 mmol) を、二座配位ホスファイト化合物として上記式 (L-26) の化合物 0.1291 g (0.1205 mmol) をシュレンクに入れ、アルゴン置換後、2.0 ml のテトラヒドロフランを加えて室温で攪拌し、パラジウム濃度 15.05 mmol/l の触媒液を調製した。続いて、反応を行なうために別途用意したシュレンクをアルゴン置換し、3.85 重量%のアリルメチル炭酸エステル及び 6.06 重量%のフェノールを含有するテトラヒドロフラン溶液 4.45 g を加えた。そこに上記の触媒液をマイクロシリンジで 5 μ l 加え、60℃で加熱することで反応を行った (比較例 7: カウンターカチオン非存在系反応)。反応速度の評価は、反応前後の溶液組成をガスクロマトグラフィーで分析することによってアリルメチル炭酸エステルの転換率を求め、その値を下記の計算式に当てはめて反応速度定数を計算した。ここでは、反応を、フェノールの濃度変化による影響を無視した擬一次的な反応とみなし、反応速度: k を下記式より算出した。なお、式において、conv. はアリルメチル炭酸エステルの転換率を表わし、 t は、その時の反応時間 (単位: 時間) である。

【0172】

$$k = -\ln(1 - \text{conv.}) / t$$

【0173】

また、上記の比較例 7 の条件に、更にパラジウムに対して 200 当量の DBU を加え、反応系内でアンモニウム化合物を調製した系で反応を行なった (実施例

9：アンモニウム化合物存在系）。

【0174】

実施例 9 及び比較例 7 の結果を以下の表 3 に記す。

【表 3】

	アンモニウム化合物	反応速度定数 (h^{-1})	比活性
比較例 7	—	0.59	1.00
実施例 9	[DBU-H] ⁺ [OAc] ⁻	1.51	2.56

【0175】

上の結果から明らかなように、本発明を適用すると、他のアリル化反応の系においても同様に反応性を向上させることが可能であることが分かる。

【0176】

【発明の効果】

本発明によれば、周期表の第 8～10 族の遷移金属化合物及び特定構造の単座配位ホスファイト化合物又は任意の二座配位ホスファイト化合物からなる触媒を用いて、アリル原料化合物と求核剤とを反応させて新たなアリル化合物を製造する際に、求核剤のカウンターカチオンとしてアンモニウム化合物を反応系中に存在させることにより、極めて簡便に触媒活性を上昇させ、アリル化合物の製造効率を大幅に向上させることが可能となるので、工業的に極めて有利である。

【図面の簡単な説明】

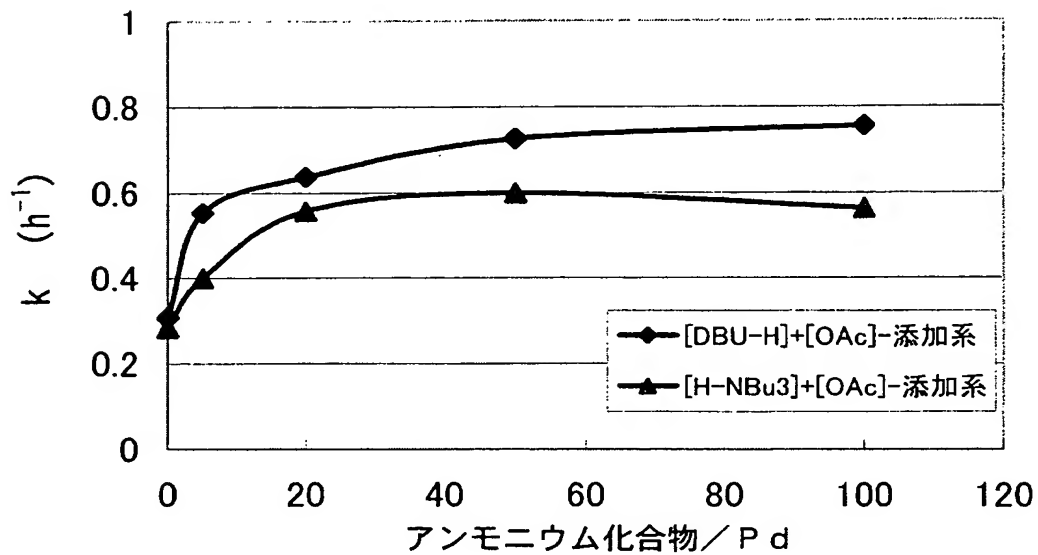
【図 1】

本発明の実施例 8 において、横軸にパラジウムに対する DBU 又はトリ n-ブチルアミンから調製されたアンモニウム化合物の存在量を、縦軸に反応速度定数をそれぞれ取った場合の相関を表わすグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】

アンモニウム化合物の存在量と触媒活性との関係



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 遷移金属化合物及び二座配位ホスファイト化合物からなる触媒の下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させて新たなアリル化合物を製造する方法において、触媒系に変更を加えることなく、簡便な手法によって触媒活性を上昇させ、アリル化合物の製造効率を向上させる。

【解決手段】 周期表の第8～10族に属する遷移金属からなる群より選ばれる一以上の遷移金属を含む遷移金属化合物と、二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって新たなアリル化合物を製造する方法において、アンモニウム化合物を反応系に存在させる。

【選択図】 なし

特願 2002-261870

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日

1994年10月20日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏名

三菱化学株式会社